

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre COURTOT

1^{re} THÈSE

Recherches en série du cycloheptane.

Réactions photochimiques du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 19 mars 1963 devant la Commission d'examen :

MM. R. LUCAS

Président

CHAMPETIER

RIGAUDY

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 3

Série A, n° 4034

N° d'ordre :

4885

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre COURTOT

1^{re} THÈSE

Recherches en série du cycloheptane.

Réactions photochimiques du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 19 mars 1963 devant la Commission d'examen :

MM. R. LUCAS

CHAMPETIER

RIGAUDY

Président

Examineurs

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 3

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	ROCH	T	Géologie.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	JUNG	T	Pétrographie.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	I	Chimie org. et structurale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
CHAUDRON	I	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	LENNIER	I	Physique (M.G.P.).
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	AMIEL	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
AIGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOGART	T	Minéralogie et Cristallographie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHEU	T	Physique (Optique)	SOUCHAY	T	Chimie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
LAFLETTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
M ^{me} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	ERUN	T	Mécan. théorique des fluides.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	LEDERER	T	Chimie biologique.
BRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
EDRUSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	RELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.	COTTE	T	Physique électricité
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	PENARD	T	Chimie minérale.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	EUVAT	T	Botanique (E.N.S.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.	A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	OLMER	T	Énergétique générale.
MORAND	T	Physique Enseignement.	ULRICH	T	Physiologie végétale.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.	BANCHEWITZ	T	Chimie physique.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEPAUD	T	Botanique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	BUSER	I	Physiologie comparée.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.	CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
FICHORN	T	Botanique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
M ^{me} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES	T	Zoologie.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).				PULLMANN	T	Chimie théorique.
PONCIN	T	Mécanique générale.				TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.				TONNELAT	T	Biologie physico-chim
QUELET	T	Chimie organique.				VILLE	T	Économie.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée				WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
						DODE	T	Chimie (Orsay).
						FREYMAN	T	Recherches physiques.
						GUINCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

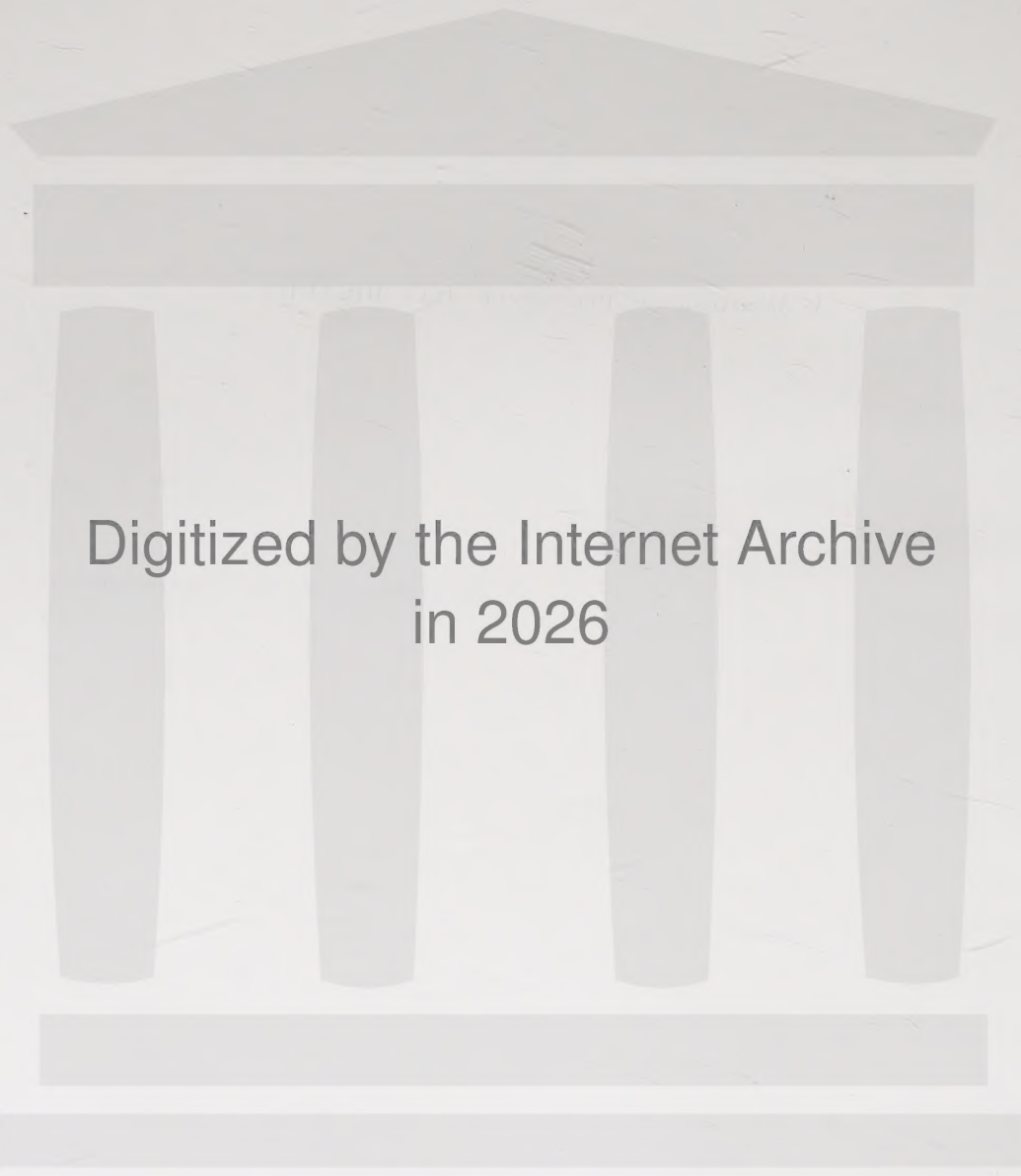
PROFESSEURS (suite)

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V., Orsay).	M ^{lle} FOURCROY ..	Biol. végétale (S.P.C.N.).
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).	GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).	M ^{me} CHOQUET-	
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).	BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
ARNGULT	T	Électronique (Orsay).	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	M ^{lle} VEIL	Physiologie générale
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	LWOFF	T Microbiologie.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale.
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	BERTIN	T	Électronique (Orsay).	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay).
G. LUCAS	T	Géologie.	BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	CABANNES	T Mécanique générale.
ALLARD	T	Chimie physique.	M ^{me} COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C (Orsay).
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).	ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.	FRANC		Biol. animale (P.C.B.).	CAURE	Géographie phys. et Géol. dynamique
M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.	SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	COMOLET	T Mécanique des fluides
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	STOLKOWSKI		Physiologie générale.	CORABŒUF	Physiologie animale
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.	ACHER		Chimie biol. (Orsay).	DELLOUE	Physique de l'exosphère
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radio-éléments.	BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).	HOULLON	Biologie animale (P.C.B.).
M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	J. JULLIEN	Chimie M.P.C. (Orsay).
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	BOURREAU		Botanique.	MALGRANGE	T Techn. math. de la Phys.
RENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	D. CURIE		Physique (M.G.P.).	OLIVIER	Anthropologie.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	DURAND-DELGA		Géologie.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
CHARLOT	T	Chimie analytique.	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	BLANC-LAPIERRE ..	Phys. E.N.S. (Orsay).
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.	HELLER	T	Physiologie végétale.	GREVAUGEON	T Botanique (Orsay).
			TORTRAT	T	Calcul des probabilités.	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
			CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).	SAMUEL	T Math. E.N.S. féminine
			MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
			DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.	THIERY	T Mécanique céleste.

Secrétaire Général R. POUILLAIN.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN RIGAUDY

En témoignage de ma profonde gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550201_0025

A MA MÈRE

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'École Supérieure de Physique et Chimie, sous la direction de M. le Professeur Jean Rigaudy. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance tant pour les conseils nombreux et les encouragements qu'il ne cessa de me prodiguer durant la préparation de ce travail, que pour son enseignement auquel je dois l'essentiel de ma formation scientifique.

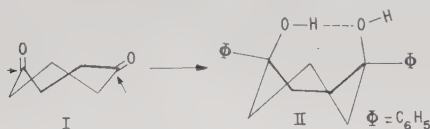
Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à M. le Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et me faire bénéficier de sa précieuse expérience.

M. le Professeur René Lucas voudra bien trouver ici l'expression de mes remerciements pour les facilités qu'il m'a accordées au cours de ce travail.

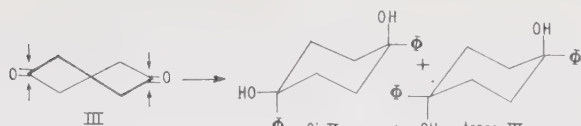
Je suis également reconnaissant à M. le Professeur Georges Champetier, Membre de l'Institut, pour l'accueil cordial qu'il m'a toujours réservé.

Enfin je ne saurais oublier l'aide effective que m'a apportée Mlle Cécile Lefèvre. Je l'en remercie bien vivement, ainsi que mes camarades du Laboratoire pour la sympathie et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignées.

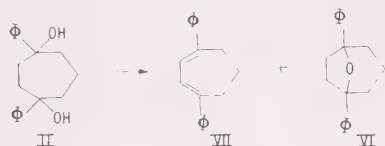
tions hydroxyle sont suffisamment proches dans (II) pour former une liaison hydrogène intramoléculaire ($\Delta\nu = 135 \text{ cm}^{-1}$).



A titre de comparaison, nous avons repris l'étude de la phénylation de la cyclohexanedione-1,4 (III). Dans ce cas nous avons isolé deux dialcools stéréoisomères qui ont été séparés par chromatographie sur alumine. La mesure de leur moment dipolaire nous a permis de déterminer leur configuration stéréochimique. Le premier était déjà connu. Nous avons montré qu'il s'agit du *trans*-diphényl-1,4 cyclohexanediol-1,4 (IV; 15 p. 100). Le second, *cis*-diphényl-1,4 cyclohexanediol-1,4 (V; 47 p. 100) n'était pas décrit. A l'aide de la résonance magnétique nucléaire, nous avons pu en outre préciser les conformations de chacun des isomères *cis* et *trans* : l'isomère *cis* s'inverse rapidement, alors que l'isomère *trans* présente une structure rigide dans laquelle les deux hydroxyles sont en position axiale. Ceci confirme les hypothèses énoncées à partir des données de l'analyse conformationnelle.

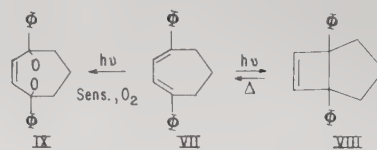


La déshydratation du *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 peut être orientée dans deux directions : elle peut donner soit l'époxy-1,4 diphényl-1,4 cycloheptane (VI) formé par perte d'une molécule d'eau ; soit l'hydrocarbure cherché, le diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (VII), avec perte de deux molécules d'eau.



L'irradiation du diène nous a permis d'observer une transformation d'un type qui n'était pas connu en série cycloheptadiénique : une photoisomérisation donnant naissance à un composé cyclobuténique (VIII). En présence d'un photosensibilisateur, la transformation photochimique est orientée vers la formation d'un photooxyde (IX). Fait remarquable, il est possible

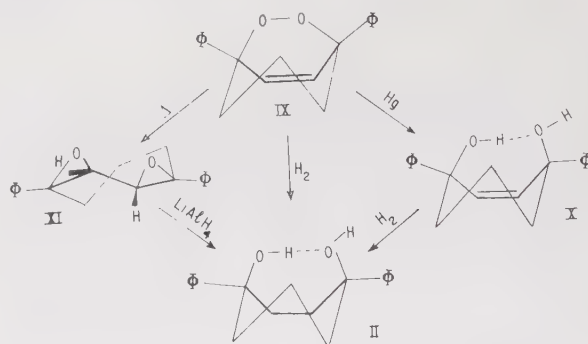
d'effectuer exclusivement l'une ou l'autre des deux réactions.



La réaction de photocyclisation donne naissance au composé bicyclique (VIII) avec un rendement de 81 p. 100. La transformation est aussi nette en présence qu'en absence d'oxygène. La structure du photoisomère a été établie par plusieurs méthodes : pyrolyse redonnant le diène initial, hydrogénation catalytique, fixation d'ozone, résonance magnétique nucléaire.

Quant à la réaction de photooxydation, elle a lieu en présence d'un sensibilisateur (éosine). Le photooxyde (IX) ainsi obtenu (rendement 82 p. 100) présente d'intéressantes propriétés :

— Réduit par hydrogénation catalytique, il donne naissance au diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (II) précédemment décrit, ce qui établit la structure *cis* de ce dialcool.



— Le tracé de la courbe intensité-potential du photooxyde à l'électrode à goutte de mercure nous a amené à trouver une méthode qui permet la réduction du pont peroxydique en conservant la double liaison. Nous avons ainsi préparé le *cis*-dialcool insaturé (X) par réduction à l'aide du mercure. Les deux glycols, saturé et insaturé, ont des conformations analogues puisqu'ils présentent tous deux une liaison hydrogène intramoléculaire d'énergie identique ($\Delta\nu = 135 \text{ cm}^{-1}$).

— Le photooxyde (IX) est isomérisé thermiquement en *bis*-époxyde (XI). Réduit par l'aluminohydruide de lithium, ce dernier conduit au *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (II) décrit ci-dessus. Ceci établit la configuration *cis* des deux groupements époxydiques dans le composé (XI).

L'exposé de ces résultats sera divisé en trois chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Synthèse de la cycloheptanedione-1,4.

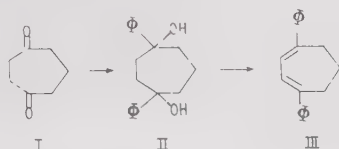
CHAPITRE II. — γ -glycols tertiaires diphenylés en série du cyclohexane et du cycloheptane.

CHAPITRE III. — Réactions photochimiques du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3.

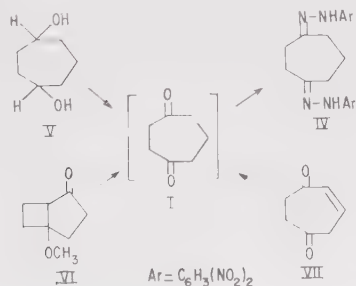
CHAPITRE PREMIER

SYNTHÈSE DE LA CYCLOHEPTANEDIONE-1,4

Une première partie de notre travail a consisté en la mise au point d'une synthèse simple de la cycloheptanedione-1,4 (I). Ce composé devait en effet nous permettre d'accéder, par l'intermédiaire du diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (II), au diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (III) dont nous nous proposons d'étudier les réactions photochimiques.



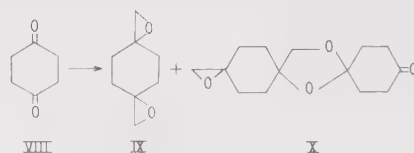
La cycloheptanedione-1,4 (I) n'avait été jusqu'alors obtenue qu'en très faibles quantités et à l'état impur, comme point d'aboutissement de processus complexes. Les auteurs l'avaient par suite transformée en bis-dinitro-2,4 phénylhydrazone (IV), qui en était le seul dérivé caractéristique décrit. Cope et coll. (1) arrivaient à cette dicétone par oxydation chromique des deux cycloheptanediols-1,4 (v) *cis* et *trans*. De même Chapman et Pasto (2a) aboutissaient au même composé par hydrolyse acide de la cétone bicyclique (VI), puis dans un travail ultérieur (2b), par hydrogénation catalytique de la cycloheptène-2 dione-1,5 (VII) obtenue elle-même au terme d'une longue suite de réactions.



Aucun de ces modes de formation ne pouvant constituer une synthèse de la cycloheptanedione-1,4 il nous fallait trouver une méthode relativement simple mettant en œuvre des composés aisément accessibles.

Nous avons choisi, pour réaliser la synthèse du noyau cycloheptanique, l'agrandissement de cycle d'une cétone cyclohexanique par le diazométhane. Ce type de réaction est d'une application très courante en synthèse, et a fait l'objet de plusieurs revues, parmi lesquelles nous citerons celle de Gutsche (3).

En principe une méthode de choix aurait pu consister en un mono-agrandissement du cycle de la cyclohexanedione-1,4 (VIII). Vincent et coll. (4) avaient déjà tenté d'obtenir la cyclooctanedione-1,5 par double agrandissement de cette même dicétone (VIII). Mais la réaction ne donne pas le composé attendu et les auteurs n'avaient pu identifier que les produits (IX) et (X) dans le mélange obtenu. Ce résultat met en évidence le rôle prépondérant joué par la réaction secondaire d'addition en 1,2 sur le carbonyle, réaction qui accompagne presque toujours l'extension du cycle (3).



Nous avons repris ces essais, en faisant agir cette fois une seule mole de diazométhane CH₂N₂ par mole de dicétone, mais nous n'avons pu caractériser la cycloheptanedione-1,4 dans le mélange réactionnel. Cette voie n'a donc pas été explorée plus avant.

Nous avons préféré nous adresser à des dérivés de la cyclohexanone substitués en γ par un groupement qui ne soit pas susceptible de réagir avec le diazométhane.

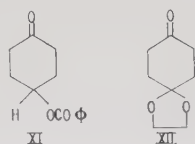
(1) A. C. COPE, T. A. LISS et G. W. WOOD, *J. amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6287.

(2) O. L. CHAPMAN et D. J. PASTO, a) *J. amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3642 ; b) *Ibid.*, 1962, **84**, 1213 ; *Chem. and Ind.*, 1961, 54.

(3) C. D. GUTSCHE, *Organic Reactions*, Vol. VIII, p. 364. J. Wiley and Sons Ed., New-York, 1954.

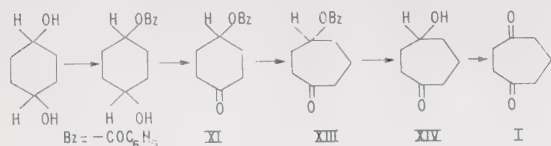
(4) J. R. VINCENT, A. F. THOMPSON, Jr. et L. I. SMITH, *J. org. Chem.*, 1939, **3**, 603.

Le substituant choisi doit pouvoir, après agrandissement du cycle, être aisément transformé en fonction cétone. C'est pourquoi nous avons retenu d'une part la benzoyloxy-4 cyclohexanone (XI), d'autre part le mono-dioxolanne (XII) de la cyclohexanedione-1,4. Dans la première la fonction benzoate est hydrolysée et l'alcool secondaire ainsi formé est oxydé en fonction cétone; dans la deuxième il suffit d'hydrolyser pour régénérer le carbonyle.



1° Synthèse de la cycloheptanedione-1,4 par l'intermédiaire de la benzoyloxy-4 cycloheptanone

La cycloheptanedione-1,4 est liquide à la température ordinaire. Il était donc nécessaire, dans un premier temps, de choisir une méthode de synthèse dans laquelle tous les intermédiaires puissent être soigneusement purifiés. Cette méthode sûre nous a conduit à un composé dont la pureté et la structure nous paraissent bien établies. Le schéma général de la synthèse est le suivant ⁽⁵⁾ :

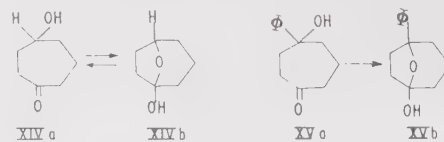


Nous partons du mélange des cyclohexanediols-1,4 *cis* et *trans*, qui fournit par mono-benzoylation suivie d'une oxydation chromique la benzoyloxy-4 cyclohexanone (XI), selon une technique décrite par Jones et Sondheimer ⁽⁶⁾. L'agrandissement du cycle de (XI) par le diazométhane (catalyse par le méthanol) est probablement concurrencé par la formation d'époxyde et la benzoyloxy-4 cycloheptanone (XIII) doit être isolée sous forme de semicarbazone. Après purification de ce dérivé caractéristique, la cétone est régénérée par hydrolyse acide. Le produit pur fond à 55°-56° et est obtenu avec un rendement de 35 p. 100. Le spectre infra-rouge (CCl₄) est en accord avec la structure proposée (XIII) : bande carbonyle à 1 718 cm⁻¹ (benzoate d'alcyle) et épaulement à 1 708 cm⁻¹ (cycloheptanone).

Yates et Anderson ⁽⁷⁾, qui n'avaient obtenu le benzoate (XIII) qu'à l'état liquide, ne donnaient aucun renseignement sur sa préparation. Ils indiquaient les valeurs suivantes : $\lambda_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$: 5,80 μ (1 724 cm⁻¹) et 5,84 μ (1 712 cm⁻¹).

La coupure du reste benzoyl de (XIII) est effectuée au moyen du méthylate de sodium en solution méthanolique, en reprenant pour l'essentiel une technique ⁽⁶⁾ appliquée à l'homologue inférieur (XI). Le produit brut ainsi obtenu est purifié par fractionnement sous pression réduite à l'aide d'une colonne à ruban tournant; la fraction principale (rendement 55 p. 100) se prend en masse dans le récepteur. L'hydroxy-4 cycloheptanone (XIV) (F = 22°-23° en atmosphère sèche; n_D^{21} = 1,4838; Eb₂ = 104°-105°) présente une hygroscopicité assez remarquable : le solide se liquéfie dès qu'on l'expose à l'atmosphère du laboratoire en fixant rapidement environ 3,8 p. 100 d'eau. Cette fixation d'eau est réversible.

L'hydroxy-4 cycloheptanone (XIV a) existe probablement, ainsi que l'ont observé Doering et Sayigh ⁽⁸⁾, en équilibre avec une forme hémicétalique (XIV b). Ces auteurs, qui ont préparé le cétole (XIV) par une voie légèrement différente de la nôtre, sur laquelle nous allons revenir, ont en effet noté la faible valeur du coefficient d'extinction moléculaire de la bande carbonyle. Ils ont par ailleurs démontré que dans le cas du céto-alcool tertiaire phénylé (XV a), l'équilibre est complètement déplacé vers la forme hémicétalique (XV b), qui semble être la seule forme présente en solution (absence de bande carbonyle).



Le spectre infra-rouge (fig. 1) de l'hydroxy-4 cycloheptanone, que nous avons déterminé en solution dans le tétrachlorure de carbone, nous permet d'apporter des arguments supplémentaires en faveur d'une hémicétalisation partielle :

a) — En solution concentrée (0,4 M) on observe trois bandes dans la région de vibration de valence de la fonction hydroxyle :

— une première bande (épaulement) à $3\,620 \pm 2$ cm⁻¹ que nous attribuons à la fonction OH secondaire ⁽⁹⁾ de la forme ouverte céto-alcoolique (XIV a);

— une deuxième bande fine à $3\,600 \pm 1$ cm⁻¹ que

⁽⁵⁾ J. RIGAUDY et P. COURTOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 3016

⁽⁶⁾ E. R. H. JONES et F. SONDHEIMER, *J. chem. Soc.*, 1949, 615.

⁽⁷⁾ P. YATES et C. D. ANDERSON, *J. amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**,

1204.

⁽⁸⁾ W. von E. DOERING et A. A. R. SAYIGH, *J. org. Chem.*, 1961, **26**, 1366.

⁽⁹⁾ A. R. H. COLE et P. R. JEFFERIES, *J. chem. Soc.*, 1956, 4392.

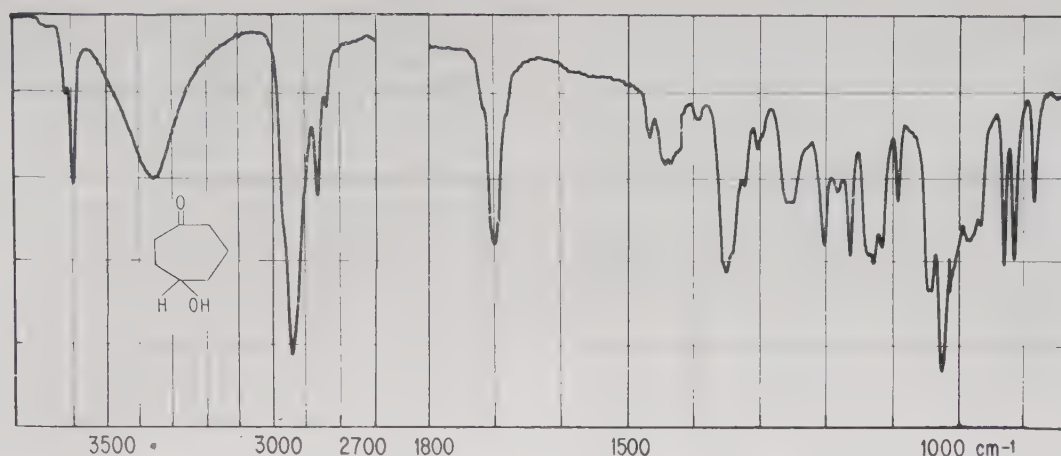


FIG. 1. — Spectre infra-rouge de l'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv) (sol. $4,2 \cdot 10^{-2}$ M dans CCl_4 ; 1 mm compensé).

nous attribuons à la fonction OH tertiaire (9) de la forme cyclisée hémicétalique (xivb);

— une troisième bande large vers 3365 cm^{-1} due aux liaisons hydrogène intermoléculaires.

La bande de vibration de valence du carbonyle à 1706 cm^{-1} a un coefficient d'extinction moléculaire de $661 \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ (pour le carbonyle de la cycloheptanone, ce coefficient est de $3501 \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$).

b) — Si l'on diminue la concentration du cétole, on voit la bande d'association intermoléculaire à 3365 cm^{-1} disparaître progressivement et s'annuler pour des concentrations inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ M, alors que les bandes à 3620 et 3600 cm^{-1} diminuent en gardant un rapport d'intensité sensiblement constant. La valeur du coefficient d'extinction moléculaire de la bande carbonyle à 1706 cm^{-1} augmente alors légèrement (il passe de 80 pour des valeurs de concentration comprises entre 10^{-1} et $3 \cdot 10^{-2}$ M, à $100 \text{ l} \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ entre $2 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-3} M). Nous avons d'autre part vérifié que l'hygroscopicité de l'hydroxy-4 cycloheptanone n'était pas directement responsable de la faible valeur du coefficient d'extinction de la bande carbonyle, puisque celui-ci n'augmente pas si l'on dessèche soigneusement la solution contenant le cétole (xiv) sur tamis moléculaires. En admettant que les valeurs du coefficient d'extinction moléculaire de la fonction carbonyle dans le cétole (xiv) et dans la cycloheptanone sont du même ordre de grandeur, on trouve qu'en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone à 20° , il n'existe qu'environ 30 p. 100 de forme céto-alcoolique (xivc).

L'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv) donne avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine un dérivé (xvi) dont la purification et la caractérisation ont entraîné certaines complications :

1° Si l'on effectue la condensation puis la purification à la température ordinaire, on obtient un dérivé qui présente un double point de fusion (déterminé de façon instantanée au bloc Maquenne) : $F_i = 145^\circ\text{--}146^\circ$ puis resolidification et $F_i = 157^\circ\text{--}158^\circ$ (Doering et Sayigh (8) indiquent $F = 154^\circ\text{--}155^\circ$). Après une recristallisation dans l'éthanol ou le benzène, le dérivé fond directement à $157^\circ\text{--}158^\circ$. On est donc probablement en présence de deux variétés polymorphes de la dinitro-2,4 phénylhydrazone (xvi) du cétole. En effet si les spectres d'absorption infra-rouge pris à l'état solide sont légèrement différents pour les deux formes, les spectres ultra-violet et infra-rouge pris en solution sont superposables :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} &= 362 \text{ m}\mu; \quad \varepsilon = 20\,000 - \nu_{\text{OH}}^{\text{CHCl}_3} = 3\,610 \text{ cm}^{-1}; \\ \nu_{\text{N-H}}^{\text{CHCl}_3} &= 3\,360 - 3\,325 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

2° Si l'on multiplie les recristallisations de ce dérivé dans l'éthanol, on isole avec un faible rendement (10 p. 100) une nouvelle forme $F_i = 177^\circ\text{--}178^\circ$. L'analyse élémentaire et les spectres en solution sont identiques à ceux des précédents. On peut donc exclure une transformation chimique (déshydratation par exemple) provoquée par la chaleur. D'ailleurs, si l'on chauffe le dérivé $F_i = 145^\circ\text{--}146^\circ$ pendant 2 heures dans l'éthanol, on n'observe qu'une faible élévation du point de fusion. On sait que les isomères *syn* et *anti* de certaines dinitro-2,4 phénylhydrazones (10) (11) ont pu être dans certains cas séparés et identifiés. Il est possible que les recristallisations successives que nous avons effectuées aient permis de concentrer l'une ou l'autre des formes *syn* ou *anti* de notre dérivé (xvi). Cette question devra être étudiée plus avant pour permettre une conclusion définitive.

(9) F. RAMIREZ et A. F. KIRBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1637.

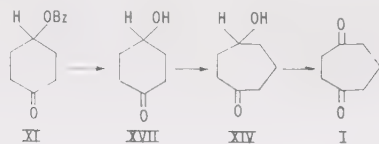
(11) G. J. KARABATSOS, J. D. GRAHAM et F. M. VANE, *Ibid.*, 1962, **84**, 553.

L'oxydation chromique de l'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv) conduit à la cycloheptanedione-1,4 (I) pure, après fractionnement sur colonne de haute efficacité ($E_{b_2} = 118^{\circ}\text{--}119^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4855$, Döring et Sayigh ⁽⁸⁾) indiquent $E_{b_{0,8}} = 90^{\circ}$; $n_D^{21} = 1,4842$). Ainsi qu'on pouvait le prévoir en l'absence d'interaction entre les deux carbonyles placés en γ sur le cycle, le coefficient d'extinction relatif à la bande carbonyle à 1710 cm^{-1} (CCl_4) est de $660\text{ l} \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$, voisin du double de celui de la cycloheptanone à 1704 cm^{-1} ($350\text{ l} \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$).

La cycloheptanedione-1,4 (I) a été caractérisée par sa *bis*-semicarbazone qui n'était pas décrite ($F_i = 270^{\circ}\text{--}271^{\circ}$ déc.) et par sa *bis*-dinitro-2,4 phénylhydrazone pour laquelle nous trouvons $F_i = 285^{\circ}\text{--}286^{\circ}$ déc. ((I) : $F = 242^{\circ}\text{--}242^{\circ}$ déc. ; (2b) $F = 241^{\circ}\text{--}245^{\circ}$; (8, : $F = 237^{\circ}$ déc.). La forte différence entre ces dernières valeurs et celle que nous rapportons tient à ce que nous déterminons le point de fusion de manière instantanée au bloc de Maquenne, alors que les auteurs cités opèrent par chauffage progressif. Si comme le propose (1), l'échantillon est chauffé à partir de 230° , nous trouvons également $F = 241^{\circ}\text{--}242^{\circ}$ déc.

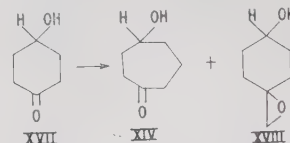
Le rendement global de cette méthode de synthèse de la cycloheptanedione-1,4 (I) est de 8 p. 100 par rapport au cyclohexanediol-1,4 mis en œuvre initialement.

Après notre première prise de date ⁽⁵⁾ relative à ces résultats, Döring et Sayigh ⁽⁸⁾ ont proposé une synthèse de la cycloheptanedione-1,4 qui se distingue de la nôtre par l'intervention des deux stades : extension de cycle et hydrolyse du benzoate. En effet, les auteurs réalisaient d'abord la coupure du benzoate (xi) et l'agrandissement de cycle était effectué sur l'hydroxy-4 cyclohexanone (xvii) ainsi obtenue.



Etant donné l'amélioration sensible annoncée par les auteurs, qui signalaient que l'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv) était ainsi préparée avec un rendement de 90 p. 100 par rapport à l'hydroxy-4 cyclohexanone (xvii), nous avons reproduit le mode opératoire proposé. Si nous retrouvons bien le rendement indiqué par les auteurs, il apparaît que cette méthode ne conduit pas à l'hydroxy-4 cycloheptanone pure. Le composé ainsi obtenu présente en effet des caractéristiques différentes de celles du céto pur préparé selon

la méthode que nous venons de décrire. Il est probable que l'impureté qui accompagne alors l'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv), et qui en est difficilement séparable par distillation fractionnée ou par extraction, est le dérivé époxy-méthylénique (xviii) formé par addition en 1,2 du diazométhane ⁽³⁾ sur le carbonyle de l'hydroxy-cétone (xvii). Ce produit secondaire n'est pas décelable par l'analyse élémentaire, puisque (xiv)



et (xviii) ont même formule brute, ni par la préparation de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de (xiv), qui en constitue une purification puisque (xviii) ne contient pas de carbonyle. Par contre l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du produit fourni par l'agrandissement de cycle de l'hydroxy-cétone (xvii) indique qu'il renferme deux constituants. De plus le spectre infra-rouge de ce même produit diffère de celui de notre céto par la présence de bandes supplémentaires. En particulier la bande à 3040 cm^{-1} , caractéristique d'une vibration C — H dans un cycle tendu ⁽¹²⁾, montre bien que le second constituant est probablement le dérivé époxyméthylénique (xviii). D'après les résultats des deux méthodes d'analyse, le produit brut de la réaction ne contiendrait que 70 p. 100 d'hydroxy-4 cycloheptanone.

Comme l'on pouvait s'y attendre, l'oxydation chromique du céto ainsi préparé ne permet pas d'obtenir la cycloheptanedione-1,4 pure. C'est ainsi que par action du phényl-lithium (cf. chapitre II) sur le composé dicétonique, on n'obtient le diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 qu'avec un faible rendement (20 p. 100 au lieu de 60 p. 100).

La méthode proposée par Döring et Sayigh ne donnant pas les résultats espérés, nous avons recherché une préparation qui nous permette d'obtenir plus rapidement la cycloheptanedione-1,4 pure avec un rendement convenable.

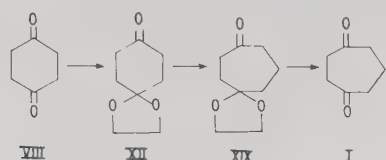
2^o Synthèse de la cycloheptanedione-1,4 par l'intermédiaire du mono-dioxolanne de la cyclohexanedione-1,4

Cette méthode ⁽¹³⁾ a l'avantage de s'effectuer en trois stades (alors que les deux méthodes précédentes en présentaient cinq au minimum), à partir d'un

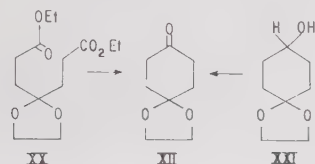
⁽¹²⁾ R. N. JONES et C. SANDORFY, «Chemical Applications of Spectroscopy» in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, p. 361, Interscience Ed., New-York, 1956.

⁽¹³⁾ P. COURTOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 1493.

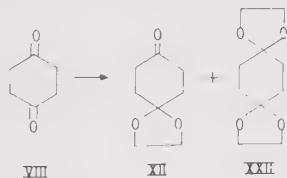
composé disponible dans le commerce (*), la cyclohexanedione-1,4 (VIII) et de fournir la cycloheptanedione-1,4 pure avec un rendement global de 13 p. 100. Le schéma en est le suivant :



Le céto-dioxolanne (XII) avait été décrit à peu près simultanément dans quatre mémoires en 1957 : Leonard et coll. ⁽¹⁴⁾ et Gardner et coll. ⁽¹⁵⁾ l'obtenaient par cyclisation de Claisen* du dioxolanne (XX) de l'ester céto-4 pimélique, alors que Prins ⁽¹⁶⁾ et Plieninger et coll. ⁽¹⁷⁾ le préparaient par oxydation du dioxolanne (XXI) de l'hydroxy-4 cyclohexanone.



Nous avons obtenu ce composé (XII) plus avantageusement par monoréaction sur la cyclohexanedione-1,4 de l'éthylèneglycol en présence d'acide para-toluènesulfonique, selon la méthode de Salmi ⁽¹⁸⁾. L'eau formée est entraînée par distillation azéotropique avec le benzène. Ce mode de blocage du carbonyle est couramment utilisé et il a déjà été appliqué aux cyclohexanediones-1,2 et -1,3 ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾. On obtient après réaction une solution benzénique contenant en proportions sensiblement égales la dicétone de départ (VIII) qui n'a pas réagi, le monodioxolanne (XII) et le bis-dioxolanne (XXII).

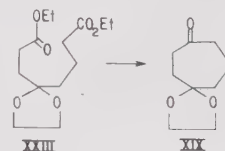


La séparation de ces trois composés s'effectue par extraction : la dicétone (VIII) est d'abord extraite de la solution benzénique par l'eau, dans laquelle elle est

seule soluble. Puis le céto-dioxolanne (XII) est à son tour séparé de la phase benzénique par extraction par une solution aqueuse de bisulfite de sodium ; le bis-dioxolanne (XXII) reste dans la solution organique. Il suffit, après l'avoir saturée au carbonate de potassium, d'extraire la phase aqueuse au chloroforme pour obtenir la dioxo-1,4 spiro-[4.5] décanone-8 (XII) avec un rendement de 30 p. 100 ($F_{\text{tube}} = 72^{\circ}\text{--}73^{\circ}$; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1\,720 \pm 2\text{ cm}^{-1}$).

Le bis-dioxolanne (XXII), isolé avec un rendement de 30 p. 100 par rapport à la dicétone de départ, a un point de fusion de $79^{\circ}\text{--}79^{\circ}5$. Son spectre infra-rouge ne présente ni bande carbonyle ni bande hydroxyle et ce composé régénère, par hydrolyse acide, la dicétone (VIII), ce qui établit la structure (XXII). On peut donc, compte tenu de la dicétone qui n'a pas réagi, récupérer environ 50 p. 100 de la cyclohexanedione-1,4 initialement mise en œuvre, ce qui porte le rendement pratique de la cétilisation à 60 p. 100.

La deuxième étape de la synthèse consiste en l'agrandissement du cycle du monocétal (XII) de la cyclohexanedione-1,4 pour obtenir le dérivé correspondant (XIX) de la cycloheptanedione-1,4. Ce dernier composé, la dioxo-1,4 spiro-[4.6] undécane-8, a été décrit précédemment par Leonard et coll. ⁽¹⁴⁾ qui l'ont obtenu par cyclisation de Claisen du dioxolanne de l'ester céto-4 subérique (XXIII).



Il est intéressant de noter que si l'on fait agir le diazométhane en solution étherée contenant du méthanol ⁽³⁾ sur le céto-dioxolanne (XII), la réaction d'agrandissement de cycle n'a pas lieu. Il faut produire le réactif *in situ* (nous avons utilisé le N-nitroso-N-méthyluréthane en solution méthanolique contenant du carbonate de potassium) pour obtenir l'homologation avec un rendement de 58 p. 100 en céto-dioxolanne (XIX) pur :

$$(\text{Eb}_1 = 86^{\circ}\text{--}88^{\circ} ; n_D^{22} = 1,4820 ; \nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1\,705 \pm 1\text{ cm}^{-1} ;$$

Leonard et coll. ⁽¹⁴⁾ indiquaient :

$$\text{Eb}_{1,5} = 102^{\circ} ; n_D^{20} = 1,4828 ; \nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1\,696\text{ cm}^{-1}.$$

Cette difficulté de réaction avec le diazométhane préparé *ex situ* a été également notée par Mousseron et coll. ⁽²¹⁾ dans l'étude de l'agrandissement de cycla-

(*) FLUKA.

⁽¹⁴⁾ N. J. LEONARD, L. A. MILLER et J. W. BERRY, *J. amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1485.

⁽¹⁵⁾ P. D. GARDNER, G. R. HAYNES et R. L. BRANDON, *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 1206.

⁽¹⁶⁾ D. A. PRINS, *Helv. chim. Acta*, 1957, **40**, 1621.

⁽¹⁷⁾ H. PLIENINGER et H. GRASSHOFF, *Chem. Ber.*, 1957, **90**, 1973.

⁽¹⁸⁾ E. J. SALMI, *Chem. Ber.*, 1938, **71**, 1803.

⁽¹⁹⁾ R. H. JAEGER et H. SMITH, *J. chem. Soc.*, 1955, 160.

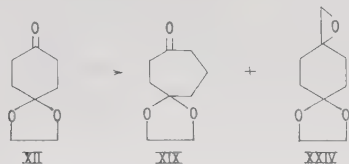
⁽²⁰⁾ a) M. W. CRONYN et J. E. GOODRICH, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 3331.

b) M. W. CRONYN et G. H. RIESSER, *Ibid.*, 1953, **75**, 1247.

⁽²¹⁾ M. MOUSSERON et G. MANON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 392.

nonnes α -alcoylées. Il est à remarquer que le diazo-méthane est sans action sur la fonction dioxolanne portée par la molécule carbonylée, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas été mentionné dans la littérature (voir au sujet de l'intérêt de ce mode de protection du carbonyl, l'article de Dauben et coll. (22)).

Le mélange obtenu après réaction du N-nitroso-N-méthyl-uréthane sur la dioxo-1,4 spiro-[4.5] décanone-8 (xii) contient environ 65 p. 100 de produit agrandi (xix) et 35 p. 100 de dérivé époxyméthylénique (xxiv) d'addition en 1,2 du diazométhane sur le carbonyl.



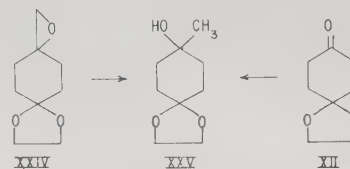
La séparation de ces deux composés peut s'effectuer de deux façons :

— soit par distillation fractionnée sur colonne de haute efficacité, le dérivé époxyméthylénique passant en tête,

— soit mieux, comme dans le cas de l'homologue inférieur par extraction du céto-dioxolanne (xix) par une solution de bisulfite de sodium.

Nous nous sommes assuré de la structure du dérivé (xxiv) en effectuant sa réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium. La fonction dioxolanne n'est

pas touchée et on obtient un composé nouveau, le méthyl-8 hydroxy-8 dioxo-1,4 spiro-[4.5] décanone (xxv) ($F_{\text{tube}} = 70^{\circ}\text{--}71^{\circ}$). Ce monoalcool tertiaire est identique à celui que nous avons obtenu par addition de l'iodure de méthyl-magnésium sur le céto-dioxolanne (xii).



Le dernier stade de la synthèse consiste en l'hydrolyse du monocétal (xix) en milieu acide, pour donner la cycloheptanedione-1,4 (i) pure avec un rendement de 65 p. 100 après distillation. Les constantes physiques de la dicétone ainsi obtenues sont rigoureusement identiques à celles du composé préparé selon notre première synthèse.

En conclusion, la méthode passant par le monodioxolanne de la cyclohexanedione-1,4 nous paraît la plus avantageuse, car elle conduit à la cycloheptanedione-1,4 pure avec un rendement de 13 p. 100 par rapport à la cyclohexanedione-1,4¹ (26 p. 100 en tenant compte de la dicétone récupérée). Ce mode de synthèse constitue une amélioration par rapport au procédé passant par la benzyloxy-4 cycloheptanone, qui ne donnait la dicétone pure qu'avec un rendement de 8 p. 100 par rapport au cyclohexanediol-1,4, et était d'une mise en œuvre plus laborieuse.

Partie expérimentale (*)

1 Synthèse de la cycloheptanedione-1,4 par l'intermédiaire de la benzyloxy-4 cycloheptanone

1° **Benzyloxy-4 cyclohexanone** (xi). — Préparée selon la technique de Jones et Sondheimer (6). Rendement 40 p. 100 à partir du cyclohexanediol-1,4.

2° **Benzyloxy-4 cycloheptanone** (xiii). — a) **Séparation de la semicarbazone**. — On ajoute à une solution refroidie à 0° de 30 g (0,137 mole) de benzyloxy-4 cyclohexanone (xi) dans 450 cm³ d'éther anhydre, une

solution de 6,27 g (0,149 mole) de diazométhane dans 308 cm³ d'éther (préparée à partir de N-nitroso-N-méthyl-*para*-toluènesulfonamide (23)). Le mélange réactionnel initialement jaune est abandonné à température ordinaire jusqu'à décoloration complète (environ 48 heures). Après évaporation de l'éther, on obtient une huile légèrement colorée (31,5 g ; 100 p. 100) dont on peut extraire la benzyloxy-4 cycloheptanone (xiii) par passage à la semicarbazone. On prépare donc une solution de 15,1 g de chlorhydrate de semicarbazide et 17,2 g d'acétate de sodium dans 85 cm³ d'eau, que l'on ajoute à l'huile précédemment obtenue,

(22) H. J. DAUBEN JR., B. LOKEN et H. J. RINGOLD, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 1359.

(*) Les points de fusion sont déterminés de façon instantanée au bloc Maquenne (F_i), ou par chauffage progressif au tube capillaire (F_{tube}). Les distillations fractionnées sont effectuées soit sur semi-microcolonne à ruban tournant (Jobin-Yvon) soit sur microcolonne système Wheeler (Precision Distillation Apparatus). Les spectres d'absorption infra-rouge sont enregistrés sur un appareil

Perkin-Elmer 221 (réseau de 4 000 à 1 420 cm⁻¹; prisme NaCl de 1 420 à 700 cm⁻¹); les spectres d'absorption UV-visible sur un appareil Cary M. 11. Les analyses élémentaires ont été effectuées soit au Laboratoire de Microanalyse de la Société Uclaf-Roussel, soit au Laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S., que nous remercions bien vivement.

(23) Th. J. DE BOER et H. J. BACKER, *Organic Syntheses*, 1956, **36**, 16.

après addition de 75 cm³ d'éthanol. La semicarbazone précipite rapidement et le mélange est abandonné une nuit à 5°. On filtre ensuite les cristaux incolores, lave à l'eau puis à l'éther. Après trois lavages et une recristallisation dans l'éthanol, on obtient le dérivé pur $F_i = 198^\circ$ déc. Rendement 50 p. 100.

Anal. : C₁₅H₁₉N₃O₃ : Calc. p. 100 : C, 62,26 ; H, 6,62 ; N, 14,52. — Tr. : C, 62,4 ; H, 6,7 ; N, 14,8.

b) **Hydrolyse de la semicarbazone de (xiii).** — On chauffe à reflux 20 minutes une solution de 3 g de la semicarbazone ci-dessus dans 100 cm³ d'HCl N. Il se forme une couche huileuse qui est extraite en trois fois à l'éther. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium à 10 p. 100 puis à l'eau, et séchée sur MgSO₄. Après évaporation de l'éther, l'huile obtenue se prend en masse compacte qu'on lave abondamment à l'éther de pétrole 60°-80°. La benzyloxy-4 cycloheptanone (xiii) est finalement purifiée par recristallisation dans ce même solvant. $F_{\text{tube}} = 55^\circ$ -56°. Rendement 70 p. 100.

Anal. : C₁₄H₁₆O₃ : Calc. p. 100 : C, 72,39 ; H, 6,94. — Tr. : C, 72,3 ; H, 7,1.

Soluble dans les solvants usuels, sauf le cyclohexane et l'éther de pétrole.

$\nu_{\text{C=O}}^{\text{CCl}_4} = 1718 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (benzoate) et $1708 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ épaulement (carbonyl cycloheptanique).

c) **Dinitro-2,4 phénylhydrazone.** — Préparée par chauffage d'une solution éthanolique de dinitro-2,4 phénylhydrazine et de benzyloxy-4 cycloheptanone, à laquelle on ajoute ensuite quelques gouttes de HCl concentré. Le dérivé orange qui a précipité est recristallisé deux fois dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle 50 : 50. $F_i = 157^\circ$ -158°⁵ (déc.).

Anal. : C₂₀H₂₀N₄O₆ : Calc. p. 100 : C, 58,25 ; H, 4,89 ; N, 13,58. — Tr. : C, 58,1 ; H, 4,9 ; N, 13,6.

3° **Hydroxy-4 cycloheptanone (xiv).** — On chauffe au reflux pendant 15 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant avec garde à « Actigel » 20 g (0,086 mole) de benzyloxy-4 cycloheptanone (xiii) dissous dans 80 cm³ de solution de méthylate de sodium dans le méthanol (préparés par addition de 0,25 g de sodium à 80 cm³ de méthanol absolu). Après refroidissement on neutralise exactement à l'acide chlorhydrique M. Après concentration à température ordinaire sous pression réduite pour chasser le méthanol, on extrait le benzoate de méthyle qui s'est séparé (11,7 g ; 100 p. 100) par le minimum d'éther (environ 50 cm³) ; le cétol (xiv) est bien plus soluble dans l'eau que dans l'éther. On lave deux fois la couche étherée à l'eau pour extraire le cétol entraîné et joint à la solution aqueuse principale, qui est concentrée à 40°-50°

sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Il reste un gel de chlorure de sodium et de cétol, que l'on reprend à l'acétate d'éthyle sur verre fritté. Après évaporation du solvant, on recueille une huile légèrement jaune (11 g ; 95 p. 100), qui est purifiée par fractionnement sur colonne à distiller à ruban tournant et passe à 87°-89° sous 2 mm. Le produit se prend en masse dans le récepteur, mais se liquéfie dès qu'on l'expose à l'air ambiant. Après un court séjour dans un exciccateur à anhydride phosphorique, l'hydroxy-4 cycloheptanone se solidifie à nouveau. On est donc bien en présence d'un produit hygroscopique, qui fixe environ 3,8 p. 100 d'eau en 48 heures (ce qui correspond à environ un tiers de molécule d'eau par molécule).

En atmosphère sèche, le solide fond à 22°-23° : $n_D^{25} = 1,4838$; $E_{b_2}(\text{corr.}) = 104^\circ$ -105°.

Anal. : C₇H₁₂O₂ : Calc. p. 100 : C, 65,59 ; H, 9,44 ; O, 24,97. — Tr. : C, 65,8 ; H, 9,5 ; O, 25,1.

Spectre IR (solution 0,4 M dans CCl₄ ; 0,1 mm) :

— OH secondaire : $3620 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$;

— OH tertiaire : $3600 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$;

OH lié intermol. : $3365 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$;

— Carbonyl : 1706 cm^{-1} ($\epsilon = 66$) ;

autres bandes importantes : 1340, 1252, 1195, 1130, 1085, 1040, 1018, 979, 928, 911, 882 cm⁻¹ (litt. (8) 3560, 3365, 1701, 1350, 1133, 1090 cm⁻¹).

— **Dinitro-2,4 phénylhydrazone** : on prépare une solution de 0,186 g (0,94 mmoles) de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 3 cm³ d'éthanol à 95 p. 100 et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute 0,100 g (0,78 mmole) d'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv). La dinitro-2,4 phénylhydrazone précipite par grattage des parois du récipient ou addition d'acide dilué. On sépare les cristaux jaune-orangé, lave à l'acide sulfurique 2 N puis à l'éthanol. On obtient 0,209 g de dinitro-2,4 phénylhydrazone (Rendement 87 p. 100). $F_i = 145^\circ$ -146° puis 157° -158° ; $F_{\text{tube}} = 155^\circ$ -156° (litt. (8) : $F = 154^\circ$ -155°). Le point de fusion n'est pratiquement pas modifié par un reflux de deux heures dans l'éthanol.

Anal. : C₁₃H₁₆N₄O₅ : Calc. p. 100 : C, 50,64 ; H, 5,23 ; N, 18,18. — Tr. : C, 50,7 ; H, 5,2 ; N, 18,3.

Si on recristallise plusieurs fois ce dérivé dans l'éthanol, on observe une élévation du point de fusion après chaque opération. Le produit obtenu avec 10 p. 100 de rendement après 7 recristallisations fond à 177°-178° et a pour analyse :

Anal. : C₁₃H₁₆N₄O₅ : Tr. p. 100 : C, 50,6 ; H, 5,5 ; N, 18,3.

Spectre UV (ÉtOH) : $\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 20000$.

Spectre IR (CHCl₃) : $\nu_{\text{OH}} = 3610 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{NH}} = 3360$ 3325 cm⁻¹.

4° **Cycloheptanedione-1,4** (1). — On ajoute peu à peu, en refroidissant au bain de glace et en agitant, une solution de 6,2 g (62 mmoles) d'anhydride chromique dans 4 cm³ d'eau et 15 cm³ d'acide acétique pur, à 8 g (62 mmoles) d'hydroxy-4 cycloheptanone (xiv) dissous dans 25 cm³ d'acide acétique pur. La température ne doit pas dépasser 15°. Après repos d'une nuit à température ambiante, le mélange est dilué par 30 cm³ d'eau, et on extrait la dicétone avec 300 cm³ de chloroforme en plusieurs fois. La phase chloroformique est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité des eaux de lavage. On sèche sur sulfate de sodium et concentre pour obtenir une huile légèrement jaune (5,67 g; 71 p. 100). L'épuisement des eaux de lavage par CHCl₃ en extraction continue liquide-liquide donne encore 1,9 g de dicétone, soit un rendement brut total de 95 p. 100. Après fractionnement sur colonne à ruban tournant de haute efficacité, on obtient 5,6 g (70 p. 100) de cycloheptanedione-1,4 (1) pure. Eb₂ = 118°-119° (corr.); n_D^{20} = 1,4855 (litt. ⁽⁸⁾) ; Eb_{0,8} = 90°; n_D^{21} = 1,4842).

Anal. : C₇H₁₀O₂ : Calc. p. 100 : C, 66,64 ; H, 7,99. — Tr. : C, 66,6 ; H, 7,9.

Liquide incolore, jaunit légèrement à l'air; légère odeur menthée. Très soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Réduit le réactif de Tollens.

Spectre IR : $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ = 1 710 ± 2 cm⁻¹ (ϵ = 660).

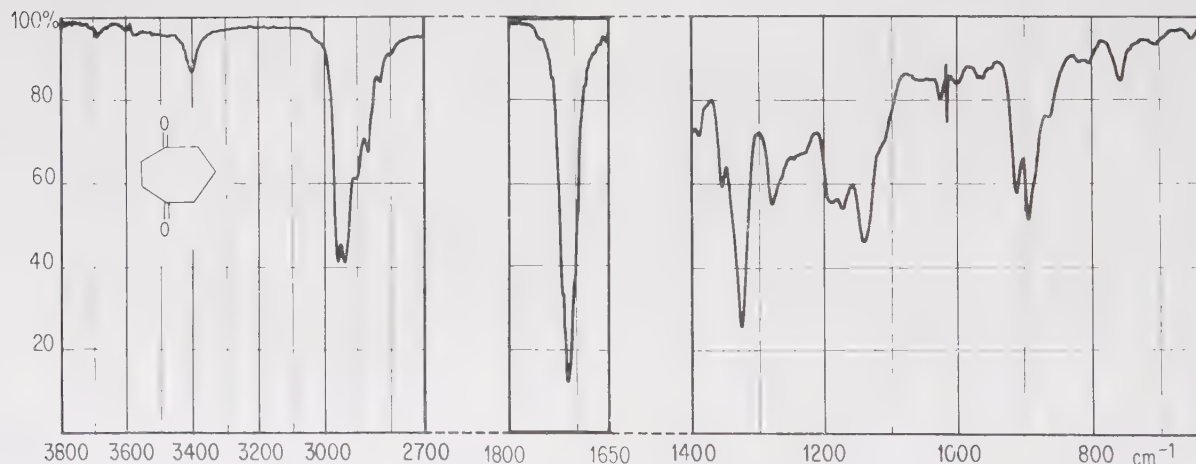


FIG. 2. — Spectre infra-rouge de la cycloheptanedione-1,4 (1) (sol. 0,12 M dans CS₂; 0,54 mm compensé. De 1 800 à 1 650 cm⁻¹ sol. 1,4.10⁻² M dans CCl₄; 1 mm compensé').

a) **Bis-semicarbazone** : on prépare une solution de 0,374 g de chlorhydrate de semi-carbazide et 0,5 g d'acétate de sodium dans 5 cm³ d'eau, que l'on ajoute à 0,160 g de cycloheptanedione-1,4 (1). Il y a précipitation immédiate d'un solide blanc, qui est filtré, lavé à

l'eau puis à l'éthanol. Le produit est pur après 3 lavages à l'éthanol à l'ébullition F_i = 270°-271° (déc.).

Anal. : C₉H₁₆N₆O₂ : Calc. p. 100 : C, 44,99 ; H, 6,71 ; N, 34,98. — Tr. : C, 45,2 ; H, 6,8 ; N, 35,1.

b) **Bis-dinitro-2,4 phénylhydrazone** : on ajoute à 0,153 g (0,12 mmole) de dicétone (1) dans 1 cm³ d'éthanol une solution de 0,520 g (0,26 mmole) de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 1 cm³ d'acide sulfurique concentré et 10 cm³ d'éthanol. Il se sépare immédiatement un abondant précipité jaune-orangé. Après trois lavages à l'éthanol à 80 p. 100 d'eau à l'ébullition, on lave deux fois à ébullition à l'acide acétique puis deux fois à l'éthanol-eau et enfin à l'éther, en séparant les cristaux par centrifugation à chaud : F_i = 285°-286° déc. ; F_{tube} = 241°-242° déc. (litt. F = 242°0-242°4 déc. ⁽¹⁾) ; 241°-245° ^(2b) ; 237° déc. ⁽⁸⁾).

Anal. : C₁₉H₁₈N₈O₈ : Calc. p. 100 : C, 46,91 ; H, 3,73 ; N, 23,04. — Tr. : C, 46,8 ; H, 3,8 ; N, 23,5.

2. Hydroxy-4 cycloheptanone (xiv) selon les données de Døring et Sayigh ⁽⁸⁾

Si on reproduit le mode opératoire proposé par Døring et Sayigh ⁽⁸⁾ (action du nitrosométhylurétanne sur l'hydroxy-4 cyclohexanone (xvii)), on obtient un produit brut (100 p. 100; $n_D^{19,4}$ = 1,4873), dont l'analyse par infra-rouge indique qu'il contient environ

70 p. 100 de cétol agrandi. Ce mélange a été fractionné sur microcolonne système Wheeler (Precision Distillation Apparatus) sous pression réduite et les fractions obtenues ont été analysées par spectrographie IR et chromatographie en phase vapeur (tableau I), en

prenant comme référence notre cétole (xiv) préparé par coupure du benzoate (cf. I, 3).

Analyse IR. — Spectres dans le tétrachlorure de carbone, solutions à environ 50 g/l, épaisseur 0,1 mm. On a utilisé les bandes à 1 706, 1 340, 1 130 et 1 018 cm^{-1} , pour lesquelles les valeurs des coefficients apparents relatifs à notre produit pris comme référence, sont respectivement de 66, 97, 74 et 160 $\text{moles}^{-1} \times l \times \text{cm}^{-1}$.

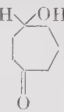
Analyse par chromatographie en phase gazeuse : Appareil Jobin et Yvon ; gaz porteur : azote ; débit : 30 $\text{cm}^3/\text{minute}$; colonne : silicone 710 ; température : 200°C.

Le cétole pur ne donne qu'un pic alors que les différentes fractions donnent 2 pics.

Les pourcentages en cétole, calculés d'après les résultats de la chromatographie gazeuse, sont en accord avec ceux fournis par l'analyse infra-rouge. L'erreur est d'environ 5 p. 100.

TABLEAU I

Analyse des fractions d'une opération d'agrandissement de cycle de l'hydroxy-4 cyclohexanone selon (8).

	Rdt %	n_D^{20}	Eb : 2 mm	%  (xiv)
Produit brut . . .	100	1,4873 ^{19,4}		70
Fraction 1 . . .	17	1,4822 ²²	78°-84°	77
Fraction 2 . . .	17	1,4870 ²²	84°-86°	84
Fraction 3 . . .	15	1,4862 ²²	86°-87°	71
Fraction 4 . . .	12	1,4852 ²²	87°	67
Produit de référence.		1,4838 ²¹	87°-89°	100

3. Synthèse de la cycloheptanedione-1,4 par l'intermédiaire du monodioxolanne de la cyclohexanedione-1,4

1° Dioxa-1,4 spiro-[4.5] décanone-8 (xii). — On dissout 20 g (0,178 mole) de cyclohexanedione-1,4 (*) et 12 cm^3 (0,214 mole) d'éthylène-glycol dans 400 cm^3 de benzène anhydre et ajoute quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique. Le ballon est muni d'un séparateur de Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le mélange est chauffé au reflux pendant 8 heures, la plus grande partie de l'eau se séparant pendant les deux premières heures. Après refroidissement, la solution benzénique est lavée avec environ 3 fois 20 cm^3 d'eau pour extraire la dicétone n'ayant pas réagi. Par épuisement au chloroforme de cette solution aqueuse on récupère 2,8 g (14 p. 100) de cyclohexanedione-1,4 (viii). Le monocétal (xii) est extrait de la solution benzénique par agitation en présence d'une solution de bisulfite de sodium à environ 20 p. 100 (750 cm^3 en trois fois). Cette solution bisulfitique est saturée au carbonate de potassium solide et extraite en trois fois avec 3 litres de chloroforme, qu'on lave ensuite à l'eau et sèche sur MgSO_4 . Après évaporation du chloroforme, on obtient 9,5 g (34 p. 100) de monocétal brut incolore. Le produit est pur après deux lavages à l'éther de pétrole 30-60 (8,3 g ; 30 p. 100 ; $F = 72^\circ\text{-}73^\circ$). La littérature indique (15) : $F = 73^\circ\text{-}74^\circ$; (14) : $F = 73^\circ\text{-}74^\circ$; (16) : $72^\circ\text{-}73^\circ$; (17) : $69^\circ\text{-}70^\circ$.

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{\text{C=O}} = 1\,720 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$; ((15) : $1\,709 \text{ cm}^{-1}$; (14) : $1\,714 \text{ cm}^{-1}$).

2° Bis-dioxolanne de la cyclohexanedione-1,4 (xxii). — Par concentration de la solution benzénique restante, on isole 12,9 g (36 p. 100) du produit

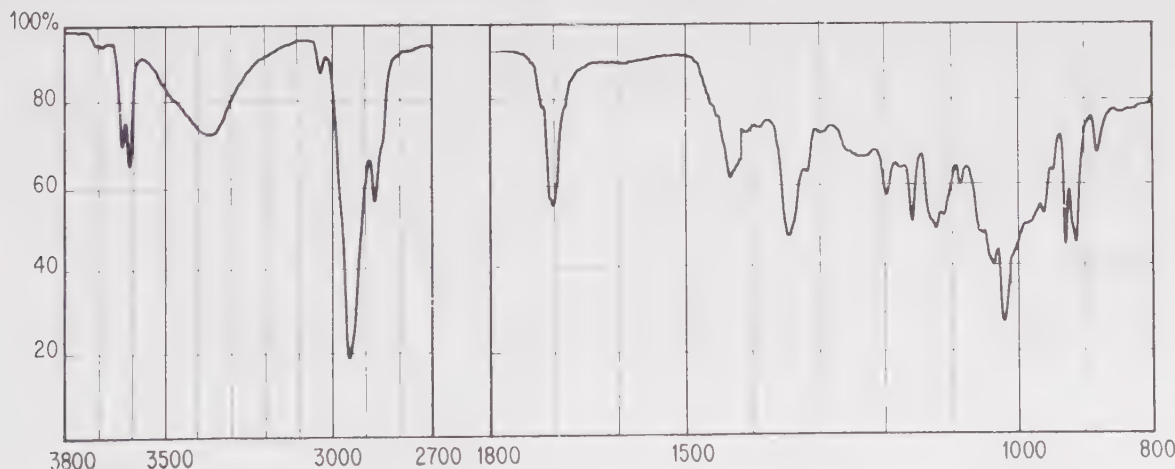


FIG. 3. — Spectre infra-rouge de la fraction 3 ci-dessus (sol. $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ dans CCl_4 ; 1 mm compensé).

(*) FLUKA.

de double réaction (xxii) du glycol sur la cyclohexanedione-1,4. Après recristallisation dans l'éther de pétrole (60°-80°) : $F = 79^{\circ}$ -79°5.

Anal. : $C_{10}H_{16}O_4$: Calc. p. 100 : C, 59,98 ; H, 8,05. — Tr. : C, 60,0 ; H, 8,1.

Le bis-cétal (xxii) peut être préparé avec un excellent rendement par action de deux moles d'éthylène-glycol sur une mole de cyclohexanedione-1,4. Il régénère par reflux de 1 heure dans 130 cm³ d'acide chlorhydrique 1,2 N 6,8 g de cyclohexanedione-1,4 (95 p. 100 ; $F = 76^{\circ}$ -78°).

Le rendement global de cette réaction est donc de 30 p. 100 en monocétal avec récupération effective de 48 p. 100 de la cyclohexanedione-1,4 initiale.

3° Dioxo-1,4 spiro-[4.6] undécane-8 (xix). — Dans un tricol muni d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une garde à chlorure de calcium, on place 16 g (0,102 mole) de monocétal (xii) de la cyclohexanedione-1,4, 100 cm³ de méthanol anhydre et 2 g de K_2CO_3 pulvérisé (séché à l'étuve à 160°). La solution, colorée en rouge foncé, est agitée magnétiquement et refroidie au bain glace-sel et on introduit goutte à goutte 13,5 cm³ (15,3 g ; 0,114 mole) de N-nitroso-N-méthyluréthanne. L'addition dure environ 1 heure, la température du mélange ne dépassant pas 0°. On maintient encore l'agitation pendant 1 heure puis abandonne la nuit à température ordinaire. La solution est ensuite filtrée puis évaporée. Le résidu gélatineux est épuisé sur verre fritté avec 250 cm³ d'éther. Le monocétal agrandi (xix) est extrait en trois fois de cette solution étherée (A) par 500 cm³ de bisulfite de sodium à 20 p. 100. Après décomposition du bisulfite par addition de carbonate de potassium solide, la cétone est extraite au chloroforme (600 cm³ en 3 fois). Après lavage à l'eau et séchage sur $MgSO_4$, la solution chloroformique concentrée donne 10 g de liquide légèrement coloré (58 p. 100). Ce produit est suffisamment pur pour l'hydrolyse en cycloheptanedione-1,4 (ci-dessous). Après fractionnement sur micro-colonne Wheeler, le monocétal (xix) de la cycloheptanedione-1,4 a les constantes suivantes : $n_D^{22} = 1,4820$; $E_{b1} = 86^{\circ}$ -88°.

Spectre IR (CCl_4) : $\nu_{C=O} = 1\,705 \pm 1\text{ cm}^{-1}$. Bande intense à $1\,100\text{ cm}^{-1}$ qui est probablement due au groupement éthylène-cétal (Léonard et coll. (14) indiquent $n_D^{20} = 1,4828$; $E_{b1,5} = 102^{\circ}$; $\nu_{C=O} = 1\,696\text{ cm}^{-1}$; autre bande à $1\,106\text{ cm}^{-1}$).

La solution étherée (A) est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée pour donner 6,2 g (35 p. 100) d'époxyde (xxiv). Ce composé liquide n'est pas très stable et se décompose lentement pour donner des produits colorés. Nous n'avons donc pas essayé de l'obtenir à l'état pur mais nous l'avons réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium.

1° Méthyl-8 hydroxy-8 dioxo-1,4 spiro-[4.5] décanone (xxv). — a) A partir de l'époxyde (xxiv). — 2,5 g

du produit brut ci-dessus sont ajoutées goutte à goutte à une suspension de 0,750 g de $LiAlH_4$ dans 40 cm³ d'éther anhydre (durée 10 minutes). Il se produit une vive effervescence à chaque addition. Après 10 minutes de repos, on ajoute prudemment 2 cm³ d'eau au mélange réactionnel refroidi au bain de glace. On neutralise alors avec 30 cm³ d'acide sulfurique 2 N, extrait deux fois à l'éther, lave à l'eau et sèche sur $MgSO_4$. Après concentration de la solution étherée, on recueille 1,55 g d'huile légèrement colorée, qui se solidifie au repos en fines aiguilles. Après deux lavages et une recristallisation dans l'éther isopropylique, le produit fond à 70° -71°. Il est identique au composé obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le monocétal (xii) (pas de dépression en mélange ; spectres infra-rouge identiques).

b) A partir du monocétal (xii) de la cyclohexanedione-1,4 — On prépare de façon habituelle une solution d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther qui, d'après le dosage par l'iode, a pour titre 1,23 M (204 g/litre). L'iodure de méthylmagnésium (11 cm³ ; 6,4 mmoles) est ajouté goutte à goutte à une solution agitée de 500 mg (3,2 mmoles) de monocétal (xii). L'addition, qui dure 30 minutes, est suivie d'un chauffage au reflux de 30 minutes. Le mélange réactionnel est alors versé sur une solution de chlorure d'ammonium contenant de la glace. On ajoute ensuite du chloroforme et extrait la solution aqueuse trois fois (400 cm³ en tout). Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 150 cm³ de bisulfite de sodium à 20 p. 100 pour extraire les composés carbonylés éventuellement présents, séchées sur $MgSO_4$ et concentrées. Il reste 483 mg (87 p. 100) de produit brut à peu près complètement cristallisé, qui peut être purifié par sublimation lente sous 0,05 mm de mercure à 25° ($F = 68^{\circ}$ -70°). Les cristaux ainsi recueillis sont purs pour analyse après une recristallisation du cyclohexane ($F_{\text{tube}} = 70^{\circ}$ -71°).

Anal. : $C_{10}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 62,76 ; H, 9,36. — Tr. : C, 62,8 ; H, 9,3.

5° Cycloheptanedione-1,4 (i). — On dissout 10g de dioxo-1,4 spiro-[4.6] undécane-8 (xix) brute (ci-dessus) dans 100 cm³ de méthanol à 50 p. 100 d'eau et ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après un chauffage au reflux de 2 heures, la solution est refroidie, neutralisée par addition de Na_2CO_3 solide, et extraite en trois fois au chloroforme (600 cm³). La solution chloroformique séchée sur $MgSO_4$ est concentrée sous pression réduite à 30° et donne un liquide coloré qui, d'après le dosage par spectrographie infra-rouge ($\nu_{C=O}^{CCl_4} = 1\,710\text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon = 660\text{ l} \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) renferme 87 p. 100 de cycloheptanedione-1,4. On obtient la dicétone (i) pure (64 p. 100) par fractionnement sur colonne système Wheeler ($E_{b2} = 91^{\circ}$ -95° ; bain : 133°). Les constantes physiques sont identiques à celles déjà indiquées.

CHAPITRE II

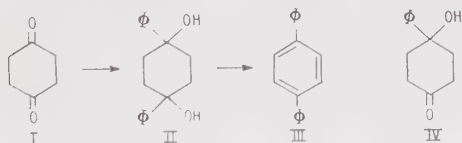
 γ -GLYCOLS TERTIAIRES DIPHÉNYLÉS DANS LES SÉRIES DU CYCLOHEXANE ET DU CYCLOHEPTANE

La double addition d'un réactif organo-métallique sur une γ -dicétone cyclanique peut donner naissance à deux γ -glycols bitertiaires stéréoisomères *cis* et *trans*. Du fait de la relative difficulté d'accès à la cycloheptanedione-1,4, il était souhaitable d'étudier la double phénylation sur un modèle plus accessible, la cyclohexanedione-1,4 (I). L'action du phényl-lithium sur cette γ -dicétone cyclohexanique avait déjà été décrite dans la littérature ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ mais il n'avait été obtenu qu'un seul des deux diphenyl-1,4 cyclohexanediols-1,4 isomères possibles. Nous avons repris cette étude et pu mettre en évidence la formation d'un second isomère. De plus, la stéréochimie des deux composés a été précisée.

Nous avons ensuite effectué la phénylation de la cycloheptanedione-1,4. Dans ce cas, nous n'avons isolé qu'un seul diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4, et nous avons montré qu'il possède la configuration *cis*. La déshydratation de ce γ -glycol nous a par la suite conduit à l'hydrocarbure cherché : le diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3.

1. Série du cyclohexane

La phénylation de la cyclohexane-dione-1,4 (I) a été effectuée par plusieurs auteurs. Mayer et Schiffner ⁽²⁴⁾ par action de deux équivalents molaires de bromure de phényl-magnésium sur (I), n'ont pas isolé le dialcool attendu (II). Ils distillaient le produit de la réaction et le glycol formé subissait une double déshydratation et une déshydrogénation pour former le terphényle (III).



Müller et Sok ⁽²⁵⁾ ont été les premiers à signaler l'obtention d'un dialcool diphenylé (II) ($F = 225^\circ$; Rdt 60 p. 100) par action d'environ 2,2 équivalents molaires de phényl-lithium sur la dicétone (I), mais n'ont pas précisé sa stéréochimie. Plus récemment,

par action d'un seul équivalent molaire de bromure de phénylmagnésium sur la cyclohexanedione-1,4, Doering et Sayigh ⁽²⁶⁾ ont isolé le même γ -glycol ($F = 223^\circ$; Rdt non indiqué), à côté du dérivé de mono-addition, la phényl-4 hydroxy-4 cyclohexanone (IV) ($F = 127^\circ$ - 128° ; Rdt 48,5 p. 100).

1^o Action du phényl-lithium sur la cyclohexanedione-1,4. — Nous avons repris la réaction de double phénylation de la cyclohexanedione-1,4, en utilisant une solution de phényl-lithium (6 équivalents molaires) préparée extemporanément et titrée. Dans ces conditions, nous avons pu isoler du mélange réactionnel deux composés principaux. Leur séparation peut être réalisée par chromatographie sur colonne d'alumine ou de silice. Au cours de l'élution, après séparation de faibles quantités de produits secondaires, on obtient un composé (II A) qui fond à 234° - 235° (déc.) après purification (Rdt 15 p. 100). Ce dérivé correspond probablement au diphenyl-1,4 cyclohexanediol-1,4 (II) $F = 225^\circ$ précédemment décrit ⁽²⁵⁾. En poursuivant l'élution, nous obtenons un composé nouveau (II B) ($F_i = 150^\circ$ - 151° ; Rdt 47 p. 100), qui doit être le stéréoisomère du précédent. La séparation peut être également effectuée, mais dans de moins bonnes conditions, par extraction à l'acétone. En effet le composé à bas point de fusion (II B) est bien plus soluble que (II A) dans la plupart des solvants organiques.

Nous nous sommes ensuite proposé d'identifier ces deux composés et de déterminer leur configuration.

2^o Structure des diphenyl-1,4 cyclohexanediols-1,4 *cis* et *trans*. — La chromatographie sur colonne opère une séparation extrêmement nette des deux dérivés. Nous sommes donc en présence de deux corps purs, et leur analyse élémentaire indique qu'ils sont isomères. En outre ce sont deux alcools tertiaires ainsi que le révèle l'examen des spectres infrarouge pris en solution diluée (CCl_4). Les bandes d'absorption observées à $3\,606 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ (II A) et $3\,605 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (II B) sont en effet caractéristiques de fonctions alcool portées par un carbone tertiaire. Dans cette même région du spectre, les deux isomères

⁽²⁴⁾ F. MAYER et R. SCHIFFNER, *Chem. Ber.*, 1932, **65**, 1337.

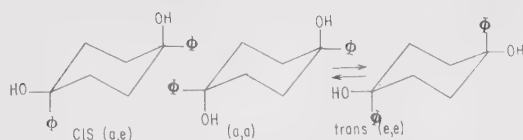
⁽²⁵⁾ E. MÜLLER et G. SOK, *Chem. Ber.*, 1937, **70**, 1990.

⁽²⁶⁾ W. von E. DOERING et A. A. R. SAYIGH, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 1365.

ne présentent pas d'autres bandes d'absorption. L'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre deux fonctions alcool dans l'un ou l'autre composé est par suite exclue.

Les méthodes chimiques utilisées en série cyclohexanique en particulier pour la détermination des structures des α -glycols, étant inapplicables ici, nous avons eu recours à deux méthodes physiques : moments dipolaires et résonance magnétique nucléaire. Avant d'aborder ces méthodes, il est nécessaire d'envisager les conformations possibles de chacun des isomères *cis* et *trans*.

a) **Hypothèses déduites des données de l'analyse conformationnelle** ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾. — Nous faisons l'hypothèse, que nous justifierons par la suite, que les composés n'existent que sous la forme « chaise », qui correspond à la forme stable du noyau cyclohexanique, les formes « bateau » ou « croisée » étant exclues. L'isomère de configuration *cis* ne peut exister que sous une seule conformation (*a*, *e*), dans laquelle une fonction OH se trouve en position axiale et l'autre en position équatoriale. On voit en effet que le basculage du noyau cyclohexanique aboutit au même isomère conformationnel. L'isomère de configuration *trans* présente par contre deux conformations privilégiées : dans l'une (*e*, *e*) les deux fonctions OH sont en position équatoriale ; dans l'autre (*a*, *a*), qui résulte du basculage de la chaise cyclohexanique, les deux OH sont en position axiale.



D'après les données de l'analyse conformationnelle ⁽²⁷⁾, on peut supposer que le composé *trans* existe de façon prépondérante sous la conformation (*a*, *a*). On sait en effet que la position axiale étant la plus encombrée, c'est en position équatoriale que se place de préférence le groupement le plus volumineux (ici le phényle).

On peut avoir une idée plus précise de la position de l'équilibre de conformation du composé *trans* en évaluant la différence d'énergie entre les formes (*e*, *e*) et (*a*, *a*). Le calcul peut être effectué à partir de données expérimentales ⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾ relatives à la différence d'énergie libre (ΔG) entre des substituants placés en position axiale et en position équatoriale. On gardera en mémoire que ces valeurs ne sont qu'approximatives et qu'elles sont mesurées pour des fonctions portées par un carbone

secondaire. Nous avons retenu les valeurs élémentaires suivantes :

— différence d'énergie libre entre une fonction hydroxyle axiale et une fonction hydroxyle équatoriale ⁽²⁹⁾ :

$$\Delta G_{OH} = 0,5 \text{ kcal/mole ;}$$

— différence d'énergie libre entre un groupement phényle axial et un groupement phényle équatorial ⁽³⁰⁾ :

$$\Delta G_{C_6H_5} = 2,6 \text{ kcal/mole.}$$

On en déduit la différence d'énergie libre ΔG entre les formes (*a*, *a*) et (*e*, *e*) du *trans*-diphényl-1,4 cyclohexanediol-1,4 :

$$\Delta G = 2(\Delta G_{C_6H_5} - \Delta G_{OH}) = 4,2 \text{ kcal/mole.}$$

En appliquant la relation $\log K = -\frac{\Delta G}{RT}$, il s'ensuit qu'à 25° C, on aurait à l'équilibre moins de 0,1 p. 100 de l'isomère conformationnel (*e*, *e*). Le glycol *trans* devrait donc exister uniquement sous la forme (*a*, *a*).

b) **Indications fournies par l'ordre d'élution chromatographique.** — On possédait une première indication fournie par les valeurs des points de fusion des deux isomères. On sait en effet que chez les dérivés γ -disubstitués du cyclohexane, le composé *trans* présente généralement un point de fusion plus élevé que le composé *cis*. L'ordre d'élution chromatographique permet également de penser que l'isomère *trans* est le dérivé (ΠA), qui présente le point de fusion le plus élevé. On admet en effet que les phénomènes d'adsorption mis en jeu dans le cas de dérivés hydroxylés, sont dus principalement à la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle et l'adsorbant. Ainsi que nous l'avons vu, la position axiale sur le noyau cyclohexanique est plus encombrée que la position équatoriale, donc moins favorable à la formation de liaisons hydrogène. C'est donc la molécule renfermant le plus d'hydroxyles axiaux qui doit être éluee en premier ⁽³¹⁾. Dans le cas de nos isomères *cis* et *trans*, nous avons fait l'hypothèse que le dérivé *trans* existe uniquement sous la conformation (*a*, *a*). Par suite il renferme deux fois plus d'hydroxyles axiaux que le dérivé *cis* (*a*, *e*). C'est donc le dialcool (ΠA) élué en premier qui devrait posséder la configuration *trans*.

Ces observations ne pouvant conduire à une conclusion définitive, nous avons eu recours à la mesure des moments dipolaires qui nous a fourni des arguments plus décisifs.

⁽²⁷⁾ D. H. R. BARTON et R. C. COOKSON, *Quart. Rev.*, 1956, **10**, 44.

⁽²⁸⁾ E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 236, McGraw-Hill Ed., New-York, 1962.

⁽²⁹⁾ E. L. ELIEL, *J. Chem. Educ.*, 1960, **37**, 126.

⁽³⁰⁾ E. L. ELIEL et M. RERICK, *J. amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1367.

⁽³¹⁾ J. JACQUES et H. B. KAGAN, dans *Chromatographie en Chimie Organique et Biologique*, p. 573, Masson Ed., Paris, 1959.

c) **Moments dipolaires (*)**. — Afin de préciser le problème nous avons effectué des mesures de moments dipolaires en solution dioxannique à 25° sur les composés :

$$\begin{aligned} (\text{II A}) \quad F &= 234^{\circ}5-235^{\circ} \quad \text{et} \quad (\text{II B}) \quad F = 150^{\circ}5-151^{\circ} : \\ \mu (\text{II A}) &= 2,06 \pm 0,03 \text{ D} ; \quad \mu (\text{II B}) = 2,34 \pm 0,03 \text{ D}. \end{aligned}$$

Le calcul *a priori* des moments dipolaires indique que l'isomère *cis* doit posséder un moment plus élevé que l'isomère *trans*. Dans le premier cas, l'angle entre les deux liaisons C — O serait de 70°5, tandis qu'il serait de 180° dans le second. Les hypothèses suivantes ont été retenues pour ce calcul :

— libre rotation de la liaison OH autour de la liaison C — O ;

— moment du groupement C — O — H :

$$\mu_{\text{COH}} = 1,6 \text{ D incliné à } 62^{\circ} \text{ sur l'axe C — O} ;$$

— moment C — C₆H₅ :

$$\mu = 0,3 \text{ D.}$$

On aboutit ainsi aux valeurs :

$$\mu_{(\text{cis})} = 2,3 \text{ D} \quad \mu_{(\text{trans})} = 2,0 \text{ D.}$$

Ces résultats indiqueraient donc que l'isomère (II A) possède la configuration *trans*, l'isomère (II B) ayant la structure *cis*.

Une conclusion encore plus nette peut être tirée de la comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées pour les deux diméthyl-1,4 cyclohexanediols-1,4 ⁽³²⁾ stéréoisomères. Le calcul ne nécessite pas alors la connaissance du moment du groupement C — C₆H₅ :

	Calculé	Observé
$\mu_{(\text{cis})}$	2,6	$2,68 \pm 0,04 \text{ D}$
$\mu_{(\text{trans})}$	2,0	$2,12 \pm 0,03 \text{ D}$

Signalons que Svirbely et Lander ⁽³³⁾ ont trouvé pour les deux stéréoisomères du cyclohexanediol-1,4 non substitué, les valeurs suivantes (benzène à 46°) :

$$\begin{aligned} \mu (F = 112^{\circ}) &= 2,50 \pm 0,02 \text{ D} \\ \mu (F = 142^{\circ}) &= 1,80 \pm 0,03 \text{ D.} \end{aligned}$$

L'examen de ces données suggère que l'isomère F = 112° possède la configuration *cis*, l'isomère F = 142° ayant la structure *trans*. La configuration *cis* du cyclohexanediol-1,4 F = 112° avait été préalablement établie par Schenck (**), à l'aide d'une synthèse stéréospécifique.

(*) Mesures effectuées par Mme J. BARASSIN et M. H. LUMBROSO, au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne.

⁽³²⁾ J. RIGAUDY, P. COURTOT, S. KINASTOWSKI et H. LUMBROSO (*Sous presse*).

⁽³³⁾ W. J. SVIRBELY et J. J. LANDER, *J. amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3756.

d) Spectres de résonance magnétique nucléaire. —

La résonance magnétique nucléaire fournit une confirmation des résultats de la mesure des moments dipolaires et indique que le γ -glycol (II A) *trans* possède une structure remarquablement rigide. Les spectres des deux dialcools ont été déterminés en solution à 25° dans le diméthylsulfoxyde deutéré. Les raies de résonance correspondant aux hydrogènes phényliques et hydroxyliques sont pratiquement identiques pour les deux composés. Mais on constate une nette différence quant à la résonance des huit atomes d'hydrogène directement fixés sur le noyau : alors que pour l'isomère (II B) *cis*, on observe une raie unique ($\tau = 8,06$ p. p. m.), l'isomère (II A) *trans* présente une figure symétrique à quatre pics principaux ($\tau = 7,60-8,50$ p. p. m.) (fig. 4).

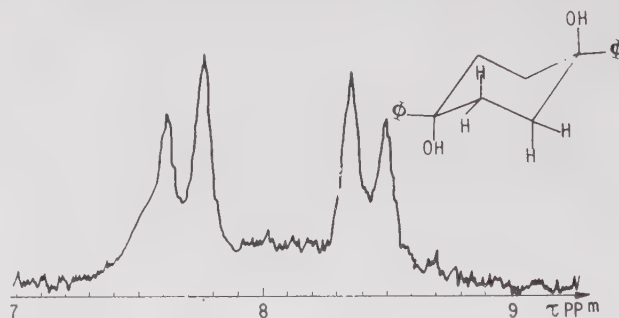


FIG. 4. — Spectre de résonance magnétique nucléaire du trans-diphényl-1,4 cyclohexanediol-1,4. Partie correspondant aux protons fixés sur le noyau cyclohexanique. Système A₂B₂. Solvant : (CD₃)₂SO. $t^{\circ} = 25^{\circ}$. 60 MHz. Référence interne : tétraméthylsilane ($\tau = 10$ p. p. m.).

Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés de la façon suivante :

— Dans le cas de l'isomère *cis*, la raie unique observée pour les protons cyclohexaniques montre qu'il y a inversion rapide d'une forme chaise à l'autre (les deux formes étant par ailleurs identiques). S'il n'en était pas ainsi on devrait observer un système de raies plus complexe.

— Dans le cas de l'isomère *trans* il est probable que la figure observée correspond à un système A₂B₂ ⁽³⁴⁾ provenant du couplage de deux hydrogènes axiaux et de deux hydrogènes équatoriaux portés par deux carbones voisins. Etant donné l'allure du spectre, cette hypothèse peut paraître à première vue surprenante,

(**) Résultat signalé par cet auteur dans *Fiat. Rev. Ger. Science*, 1939-1946, Part II, 184.

⁽³⁴⁾ J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, p. 142, McGraw-Hill Ed., New-York, 1959.

car on s'attendrait à trouver une structure fine beaucoup plus complexe. En fait on peut remarquer d'une part que le massif qui se trouve au centre du quartet doit correspondre à la présence de plusieurs pics mal résolus. D'autre part, on sait que sous certaines conditions ⁽³⁵⁾, la structure fine provenant d'un tel système A_2B_2 peut disparaître pour donner un spectre plus simple. L'analyse complète du spectre obtenu expérimentalement dépasserait le cadre de ce travail. Quoi qu'il en soit l'observation d'un tel système de couplage nous permet d'affirmer que l'isomère *trans* possède une structure rigide.

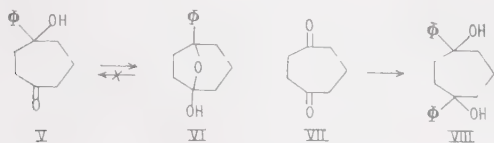
Conclusion. — La mesure des moments dipolaires établit la configuration *trans* du γ -glycol (II A) $F = 234^{\circ}5-235^{\circ}$, isolé avec un rendement de 15 p. 100 lors de la phénylation de la cyclohexanedione-1,4. Le γ -glycol (II B), $F_i = 150^{\circ}5-151^{\circ}$, isolé avec un rendement de 47 p. 100, possède la configuration *cis*.

La résonance magnétique nucléaire confirme l'hypothèse émise à partir des données de Eliel ⁽²⁸⁾ : l'isomère *trans* existe sous une seule conformation. Cette méthode indique également que l'isomère *cis* ne possède pas une structure rigide. Enfin l'ordre d'élution chromatographique des deux isomères permet de conclure que la conformation unique du dérivé *trans* est celle où les deux hydroxyles sont en position axiale (*a, a*).

2. Série du cycloheptane (*)

Ayant mis au point les conditions de la réaction de phénylation de la cyclohexanedione-1,4, nous pouvions aborder l'étude de l'action du phényl-lithium sur la cycloheptanedione-1,4. Nous avons observé dans ce cas la formation d'un seul des deux diphenyl-1,4 cycloheptanediols-1,4 stéréoisomères possibles, et nous avons pu lui attribuer la structure *cis*.

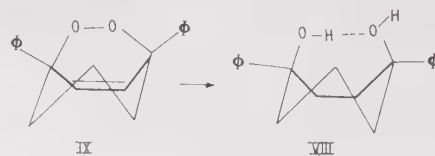
Parmi les produits possibles de la réaction, seul l'alcool tertiaire monophénylé (V) était connu. Il a été récemment décrit par Doering et Sayigh ⁽²⁶⁾, qui l'ont obtenu par agrandissement de cycle de son homologue inférieur cyclohexanique. Les auteurs signalent que ce composé existe uniquement sous la forme hémicétalique (VI).



1° Action du phényl-lithium sur la cycloheptanedione-1,4. — L'addition d'une solution de cycloheptanedione-1,4 (VII) à une solution de 2,6 équivalents molaires de phényl-lithium (préparée extemporanément et titrée) fournit avec un rendement de 60 p. 100 un composé nouveau, le diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII) $F_i = 110^{\circ}-111^{\circ}$. Ce γ -glycol est un corps pur, homogène à la chromatographie sur colonne. Il n'a pas été possible d'isoler d'autre composé défini du mélange réactionnel. Il semble donc que dans le cas de la cycloheptanedione-1,4, il ne se forme qu'un seul des deux γ -glycols possibles.

2° Structure du diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4. — Le γ -glycol obtenu possède la configuration *cis*, ainsi que nous l'avons déterminé par deux méthodes indépendantes : spectrographie infra-rouge d'une part et synthèse stéréospécifique d'autre part.

a) Spectrographie infra-rouge. — Dans le cas des γ -glycols tertiaires cyclohexaniques nous avons constaté que les deux fonctions alcool sont trop éloignées pour qu'elles donnent lieu à une interaction mutuelle. Dans le cas du diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 au contraire, nos résultats expérimentaux montrent que les sommets 1 et 4 sont suffisamment proches pour qu'il s'établisse une liaison hydrogène intramoléculaire entre les deux hydroxyles ⁽³⁷⁾ portés par ces sommets.



Le spectre infra-rouge du dialcool (VIII) a été déterminé en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone : on trouve, dans la région de vibration de valence du groupement hydroxyle, une bande fine à $3\,599 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large à $3\,464 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport d'intensité de ces deux bandes reste constant si l'on fait varier la concentration. On peut attribuer la première à la vibration de l'hydroxyle libre, la deuxième à la vibration de l'hydroxyle associé au premier par liaison hydrogène intramoléculaire. Il faut donc admettre que les deux fonctions alcool se trouvent du même côté du cycle et que le γ -glycol possède la configuration *cis*. L'examen des modèles moléculaires (stéréomodèles Dreiding) exclut toute liaison de ce type chez le dialcool *trans*. Par ailleurs l'importance de la différence de fréquence

⁽³⁵⁾ D. M. GRANT et H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 699.

(*) Ces résultats ont été brièvement décrits dans une communication préliminaire ⁽³⁶⁾.

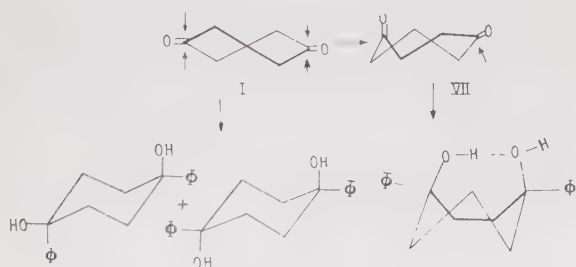
⁽³⁶⁾ J. RIGAUDY et P. COURTOT, *Tetrahedron Letters*, 1961, n° 3, 95.

⁽³⁷⁾ R. N. JONES et C. SANDORFY, « Chemical Applications of Spectroscopy » dans *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, p. 378, Interscience Ed., New York, 1956.

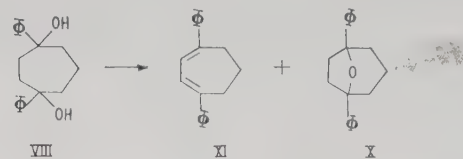
entre les deux bandes (135 cm^{-1}) laisse penser que l'énergie de cette liaison hydrogène intramoléculaire est assez élevée ⁽³⁸⁾.

b) **Synthèse stéréospécifique.** — Nous indiquerons au chapitre III que le même diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII) peut être obtenu par hydrogénation catalytique du photooxyde (IX) du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3. Le pont peroxydique ne pouvant être que *cis*, il en résulte que l'alcool ainsi formé ne peut être lui-même que de configuration *cis*.

En conclusion, si l'addition du phényl-lithium sur la cyclohexanedione-1,4 donne naissance aux deux γ -glycols stéréoisomères attendus, on n'en isole qu'un dans le cas de la cycloheptanedione-1,4. Des résultats récents ⁽³⁹⁾ relatifs à la conformation de la cyclohexanedione-1,4 établissent que cette dicétone existe principalement sous la forme croisée (I). Etant donné la symétrie de ce squelette, il est normal que l'attaque du phényl-lithium puisse avoir lieu des deux côtés du cycle. On ne possède pas de renseignements sur la conformation de la cycloheptanedione-1,4, mais nos résultats pourraient s'interpréter en admettant une forme telle que (VII). Dans cette hypothèse, l'un des côtés du groupement carbonyle serait plus encombré que l'autre et l'attaque aurait par suite lieu préférentiellement d'un seul côté du cycle. Il ne se formerait alors qu'un seul dialcool.



3° Déshydratation du diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4. — L'action des déshydratants habituels sur le diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII) n'est pas simple puisqu'elle se traduit soit par une monodéshydratation conduisant à l'époxyde (X) soit par une double déshydratation aboutissant au diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI). Les deux réactions sont souvent simultanées et conduisent à des mélanges dont les constituants peuvent être séparés par chromatographie sur alumine.



a) **Monodéshydratation - Epoxy-1,4 diphenyl-1,4 cycloheptane (X).** — La monodéshydratation est la plus facile. Par dissolution du diol (VIII) dans de l'acide acétique contenant 10 p. 100 d'acide sulfurique, ou par un bref chauffage dans l'acide formique, on obtient essentiellement l'époxy-1,4 diphenyl-1,4 cycloheptane (X) $F = 85^\circ$. Dans d'autres conditions de déshydratation, le mélange réactionnel obtenu contient également du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI). L'époxyde ne peut alors être convenablement purifié que par séparation chromatographique.

La structure époxydique attribuée à ce composé se déduit de son analyse élémentaire et de son spectre d'absorption infra-rouge. On ne note dans ce dernier ni bande hydroxyle ni bande carbonyle; la bande intense observée à $1\,020\text{ cm}^{-1}$ (CCl_4) peut être attribuée au groupement époxydique $\text{C} - \text{O} - \text{C}$.

b) **Double déshydratation - Diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI).** — Le dialcool (VIII) est déshydraté plus difficilement en diène conjugué. Seul le reflux dans de l'acide acétique à 10 p. 100 d'acide sulfurique a pu conduire à un rendement acceptable (40 p. 100) en diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI) $F = 98^\circ$.

La structure diénique du carbure obtenu est établie par hydrogénation catalytique : le composé fixe $2,15 \pm 0,15$ équivalents molaires d'hydrogène en présence de palladium. D'autre part le système diénique conjugué avec les deux groupements phényle donne lieu à un maximum d'absorption caractéristique dans l'ultra-violet : $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}} = 316\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,47$) ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 318\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,38$).

Ces résultats mettent en évidence un effet hypsochrome assez marqué par rapport aux valeurs observées dans le cas du diphenyl-1,4 cyclopentadiène ⁽⁴⁰⁾ (XII) : ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 350\text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,4$).

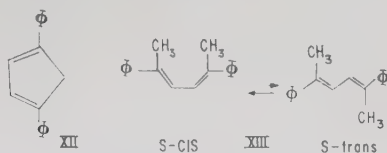
Cet effet est probablement dû à la non-coplanéité du système conjugué du diène cycloheptanique (XI) : les deux doubles liaisons du squelette cycloheptadiénique forment un angle d'environ 40° , ainsi que

⁽³⁸⁾ L. P. KUHN, *J. amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5950.

⁽³⁹⁾ N. L. ALLINGER et L. A. FREIBERG, *J. amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 5028.

⁽⁴⁰⁾ J. AUBRY, *Thèse Ing.-Docteur*, Paris, 1957.

l'indique l'examen du modèle moléculaire. Par contre le système cyclopentadiénique est pratiquement plan.



On peut par ailleurs rapprocher les caractéristiques spectrales du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3, de celles du diphényl-2,5 hexadiène-2,4 (XIII) ⁽⁴¹⁾ : ($\lambda_{\text{max}} = 320$; $\log \epsilon = 4,6$), analysées récemment par Miquel ⁽⁴²⁾. L'auteur, s'appuyant sur un certain nombre de considérations, pense que ce carbure existe principalement sous la conformation *s-cis*, alors qu'on s'attendrait à voir la forme *s-trans* prédominer. Les valeurs très voisines du maximum d'absorption des deux carbures confirment cette hypothèse, puisque le diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 ne peut être lui-même que proche de la conformation *s-cis*.

Les spectres d'absorption infra-rouge et de résonance

magnétique nucléaire du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 sont en accord avec la structure proposée.

Nous n'avons pas pu isoler de dérivé d'addition du type Diels-Alder ⁽⁴³⁾ à partir du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI). La fixation de l'anhydride maléique ou de l'acétylènedicarboxylate de méthyle n'a pas été observée, même dans des conditions réactionnelles très vigoureuses. Mais il est connu que la présence de restes phényle aux extrémités d'un enchaînement diénique diminue beaucoup la réactivité de ce système vis-à-vis d'un diénophile ⁽⁴⁴⁾. Or le cycloheptadiène-1,3 lui-même est déjà très peu réactif puisqu'il nécessite un reflux de cinq heures dans le xylène pour fixer l'anhydride maléique ⁽⁴⁵⁾. L'inertie du cycloheptadiène diphénylé n'est donc pas surprenante.

Conclusion. — Les renseignements obtenus sur la structure des dérivés cycloheptaniques préparés à partir de la cycloheptanedione-1,4 contribuent à la connaissance des caractéristiques du cycle heptagonal : proximité des sommets 1 et 4, non coplanéité du système cycloheptadiène-1,3.

Partie expérimentale

1. Diphényl-1,4 cyclohexanediols-1,4 (II) *cis* et *trans*

On prépare de la façon habituelle une solution étherée de phényl-lithium (à partir de 4,70 g de lithium fraîchement décapé et 50 g de bromobenzène), en travaillant sous azote pur et sec. La solution est titrée par la méthode à l'iode (0,88 M soit un rendement de 80-85 p. 100) et utilisée immédiatement. Dans un tricol rodé comportant une ampoule à brome centrale, une entrée d'azote pur et sec, un réfrigérant muni d'une garde à « Actigel », et une agitation magnétique, on introduit 300 cm³ de phényl-lithien 0,88 M dans l'éther (22,2 g; 0,265 mole). On ajoute goutte à goutte une solution dans 500 cm³ d'éther anhydre de 5 g (0,045 mole) de cyclohexanedione-1,4 (I) (durée environ 2 heures). Il se produit un faible échauffement et il y a formation d'un louche. On chauffe 30 minutes à doux reflux après la fin de l'addition. Le mélange réactionnel est versé sur une solution saturée de chlorure d'ammonium contenant de la glace pilée. On rajoute 500 cm³ d'éther, sépare les deux phases et extrait à nouveau la couche aqueuse avec 1 litre d'éther en deux fois. La solution étherée est séchée sur MgSO₄, concentrée sous pression

réduite à 20°, et donne une huile (15,7 g; théorie 12 g) qui contient probablement du diphényle et du phénol, mais qui se prend en masse par grattage des parois après addition de quelques gouttes de benzène. Plusieurs lavages sur verre fritté avec 40 cm³ de benzène en tout donnent des cristaux incolores $F_i = 170^\circ\text{--}175^\circ$ (8,6 g; 72 p. 100). C'est un mélange des diphényl-1,4 cyclohexanediols-1,4 (II) *cis* et *trans*, que l'on peut séparer partiellement par différence de solubilité dans l'acétone, et de façon plus complète par chromatographie sur colonne de gel de silice.

a) **Séparation par l'acétone.** — On triture le solide ci-dessus en présence de 40 cm³ d'acétone et filtre. Le résidu obtenu après quatre lavages pèse 3,7 g (30 p. 100) et fond à 185°-190°. Deux lavages supplémentaires avec 80 cm³ d'acétone laissent 0,900 g de cristaux incolores ($F_i = 223^\circ\text{--}224^\circ$ déc.; 8 p. 100). Une recrystallisation dans 60 cm³ de benzène donne l'isomère *trans* (II A) pur $F_i = 234^\circ\text{--}235^\circ$ (déc.) (0,706 g; 6 p. 100). La littérature ^(25,26) indique $F = 225^\circ$. Par concentration des solutions acétoniques, et recrystallisation dans le benzène, on isole l'isomère *cis* (II B) $F_i = 150^\circ\text{--}151^\circ$ (2,5 g; 23 p. 100). La concentration

⁽⁴¹⁾ J. P. FREEMAN, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 1608.

⁽⁴²⁾ J. F. MIQUEL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 230.

⁽⁴³⁾ M. C. KLOETZEL, *Organic Reactions*, vol. IV, p. 1, J. Wiley Ed., New York, 1948.

⁽⁴⁴⁾ J. RIGAUDY et N. KIM-CUONG, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 4184.

⁽⁴⁵⁾ E. P. KOHLER, M. TISCHLER, H. POTTER et M. T. THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1057.

des liqueurs-mères ne donne qu'un mélange d'iso-mères.

b) Séparation par chromatographie sur colonne de gel de silice. — Le gel de silice est séché 30 minutes à 120° et introduit avec du benzène dans une colonne de 4,5 cm de diamètre et 30 cm de longueur. On dissout dans 500 cm³ de benzène le produit brut d'une réaction de phénylation de 0,500 g de cyclohexanedione-1,4 (I), soit 1,6 g (théorie 1,2 g). Après fixation sur la colonne, l'élution est réalisée à l'aide de solvants de polarité croissante; les fractions sont de 100 cm³:

— fractions 1 à 9 (benzène): 76 mg de diphenyle identifié par l'épreuve du mélange;

— fractions 10 à 24 (benzène contenant de 1 à 50 p. 100 de chloroforme): 136 mg de cristaux; après lavage au méthanol on obtient 84 mg d'un produit $F_{\text{tube}} = 81^{\circ}5-82^{\circ}5$ qui n'a pas été identifié;

— fractions 25 à 34 (CHCl₃): 42 mg de mélange du produit ci-dessus et de terphényle;

— fractions 35 à 43 (CHCl₃ puis CHCl₃ contenant de 1 à 5 p. 100 d'éther): 55 mg de terphényle (identifié par l'épreuve du mélange);

— fractions 44 à 51 (CHCl₃ contenant de 5 à 10 p. 100 d'éther) liquide non identifié;

— fractions 52 à 61 (CHCl₃ à 10 p. 100 d'éther): 285 mg (24 p. 100) d'isomère *trans* impur $F_i = 225^{\circ}-230^{\circ}$; donne 180 mg (15 p. 100) de diol (II A) pur $F_i = 234^{\circ}5-235^{\circ}$ déc. après recristallisation du benzène;

— fractions 62 à 66 (éther): néant;

— fractions 67 à 75 (éther): 598 mg (50 p. 100) d'isomère *cis* pratiquement pur; donne après 3 lavages au cyclohexane 569 mg (47 p. 100) de diol (II B) *cis* $F_i = 150^{\circ}5-151^{\circ}$.

Anal.: C₁₈H₂₀O₂: Calc. p. 100: C, 80,56; H, 7,51; H mob, 0,75.

Tr. isomère *cis* (II A): C, 80,4; H, 7,6; H mob, 0,82.

Tr. isomère *trans* (II B): C, 80,5; H, 7,4.

Les deux dialcools sont peu solubles dans la plupart des solvants organiques, sauf l'éther et le diméthylsulfoxyde. L'isomère *cis* est toujours plus soluble que l'isomère *trans*.

Moments dipolaires. — Le dispositif expérimental sera décrit dans un mémoire ultérieur.

En solution dans le dioxanne à 25°, on trouve les valeurs suivantes:

Isomère *trans* (II B): $\mu = 2,06$ D,

Isomère *cis* (II A): $\mu = 2,34$ D.

Spectres infra-rouge. — En solution diluée dans CCl₄:

Isomère *trans* (II B): $\nu_{\text{OH}} = 3\,606 \pm 2$ cm⁻¹

Isomère *cis* (II A): $\nu_{\text{OH}} = 3\,607 \pm 1$ cm⁻¹.

Spectres de résonance magnétique nucléaire ()*. — Appareil Varian A 60-60 MHz. Solvant diméthylsulfoxyde-*d*₆; référence interne tétraméthylsilane. Déplacement chimique exprimé en $\tau = 10 + \delta$ p. p. m.; t° : 25°:

	10 H _{Ar}	2 H _{OH}	8 HCH ₂
Isomère <i>cis</i> :	2,5-2,8 (multiplet)	5,06 (singlet)	8,06 (singlet)
Isomère <i>trans</i> :	2,3-2,8 (multiplet)	5,11 (singlet)	7,6-8,5 (quartet)

Les raies correspondant aux protons des fonctions hydroxyle ont été identifiées par déplacement en présence d'une trace d'acide trifluoracétique.

2. *Cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII)

La préparation du phényl-lithium et le montage sont les mêmes que ci-dessus. On ajoute une solution de 0,6 g (4,7 mmoles) de cycloheptanedione-1,4 (VII) dans 60 cm³ d'éther anhydre à 10,8 cm³ de solution étherée de phényl-lithium (1,04 g; 12,3 mmoles). Il se produit un léger trouble à la fin de l'addition (durée une heure) et on laisse reposer 1 heure 1/2. Le mélange est alors versé sur une solution saturée de chlorure d'ammonium contenant de la glace pilée. Après plusieurs extractions avec 300 cm³ d'éther en tout, et lavage à l'eau, les solutions étherées rassemblées sont séchées sur MgSO₄ et concentrées sous pression réduite à 25°. On obtient une laque visqueuse très peu colorée (1,417 g; théorie: 1,344 g). Il y a cristallisation immédiate par addition de très peu de cyclohexane et grattage des parois du récipient. On laisse une nuit en présence de 10 cm³ de cyclohexane pour parfaire la cristallisation. Après filtration et quatre lavages sur filtre, on isole 0,907 g (67 p. 100) de cristaux incolores $F = 105^{\circ}-107^{\circ}$. Le produit est pur pour analyse après deux recristallisations dans le cyclohexane à 5 p. 100 de benzène: 0,770 g (57 p. 100) de diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 *cis* (VIII) $F_i = 110^{\circ}-111^{\circ}$.

Anal.: C₁₉H₂₂O₂: Calc. p. 100: C, 80,81; H, 7,85. — Tr.: C, 81,0; H, 7,9.

Spectre infra-rouge en solution diluée dans le CCl₄ 1,9 et 4,3.10³ M₂ bandes à $3\,599 \pm 2$ cm⁻¹ et $3\,464 \pm 3$ cm⁻¹ (OH lié intramoléculaire). Rapport des coefficients d'extinction apparents: $0,82 \pm 0,02$.

Spectre de résonance magnétique nucléaire. — Appareil Varian A 60-60 MHz. Solvant deutéro-chloroforme; référence interne tétraméthylsilane. Déplacement chimique exprimé en $\tau = 10 + \delta$ p. p. m.

	10 H _{Ar}	2 H _{OH}	10 HCH ₂
τ p. p. m.:	2,5-2,8 (multiplet)	6,81 (singlet)	7,86-7,97 (doublet)

(*) Les spectres de RMN sont dus à l'obligeance de M. MELERA (de Varian A. G.) que nous remercions bien vivement.

3. Déshydratation du *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII)

1° **Diphényl-1,4 époxy-1,4 cycloheptane (x).** —
a) **Action de l'acide formique.** — On chauffe à 130° pendant 10 minutes un mélange de 50 mg de diol (VIII) et 0,1 cm³ d'acide formique à 98 p. 100. L'huile colorée obtenue est reprise à l'éther, qu'on lave à la soude diluée puis à l'eau et sèche sur MgSO₄. Après concentration, il reste 40 mg (87 p. 100) de cristaux incolores F = 80°. Une recrystallisation dans le méthanol fournit un échantillon pur pour analyse de diphényl-1,4 époxy-1,4 cycloheptane (x) F_{tube} = 84°-84°5.

b) **Action de l'acide oxalique.** — On chauffe 80,6 mg de diol (VIII) à la fusion dans un tube. Après addition de 100 mg d'acide oxalique anhydre, on laisse monter lentement la température jusqu'à 160°, en agitant constamment (durée 30 minutes). L'addition d'eau à la masse incolore obtenue après refroidissement fournit des cristaux légèrement roses qui sont repris à l'éther. La solution étherée est lavée à la soude diluée, puis à l'eau et séchée sur MgSO₄. Les cristaux obtenus après évaporation de l'éther sont légèrement fluorescents (70 mg; F = 60°-65°). Après deux lavages et une recrystallisation dans le méthanol, les cristaux fondent à 73° (48 mg) : c'est un mélange contenant environ 10 p. 100 de diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI) et 90 p. 100 d'époxyde (x). Il faut avoir recours à la chromatographie sur colonne d'alumine pour obtenir l'époxyde pur F_{tube} = 84°-84°5 (élué par l'éther de pétrole 60°-80°). En effet l'époxyde est beaucoup plus soluble que le diène dans la plupart des solvants organiques.

c) **Action de l'acide acétique à 10 p. 100 d'acide sulfurique à 25°.** — Par simple dissolution à 25° du

diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII) dans un mélange d'acide acétique à 10 p. 100 d'acide sulfurique concentré, on observe une coloration verte qui disparaît rapidement, puis une précipitation de cristaux incolores. L'hydrolyse après 10 minutes de contact et l'extraction à l'éther dans les mêmes conditions que ci-dessus, fournissent avec un rendement quasi quantitatif l'époxyde (x) non souillé de diène F = 84°-84°5 après recrystallisation du méthanol.

Anal. : C₁₉H₂₀O : Calc. p. 100 : C, 86,32 ; H, 7,63 ; H mob, o. — Tr. : C, 86,25 ; H, 7,8 ; H mob, o.

Spectre UV (hexane) : λ_{max} = 263 mμ (2,5) ; 258 mμ (2,6) ; 252 mμ (2,5) ; ces maxima correspondent à des restes phényle monosubstitués non conjugués.

Spectre IR (CCl₄) : bande intense à 1020 cm⁻¹ qui peut être attribuée à la vibration C — O — C.

2° **Diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI).** —
a) **Action de l'acide acétique à 10 p. 100 d'acide sulfurique au reflux.** — On dissout 0,200 g de diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII) dans 2 cm³ d'acide acétique pur et ajoute 0,2 cm³ d'acide sulfurique concentré. On observe une coloration verte qui disparaît rapidement et parfois la séparation d'un solide (voir ci-dessus). On plonge le tube dans un bain d'huile à 135° pendant 4 minutes (dont environ 1 minute de reflux), en agitant avec une baguette de verre. La solution rouge clair est immédiatement refroidie sous un courant d'eau et il précipite des cristaux légèrement colorés. L'addition d'eau fait disparaître la coloration rouge et on extrait en trois fois avec 100 cm³ d'éther en tout, lave la couche étherée à la soude 0,2 N, puis à l'eau et sèche sur MgSO₄.

L'évaporation de l'éther laisse un résidu (0,174 g ; 100 p. 100) qui se solidifie partiellement en donnant des cristaux enrobés d'huile. Après deux lavages au méthanol à 5 p. 100 de benzène, puis au méthanol pur, on

TABLEAU II
Déshydratation du diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4.

Agent déshydratant	°	Durée en minutes	Solvant	Diène (XI) (p. 100)	Epoxyde (x) (p. 100)	Remarques
H ₂ SO ₄ à 10 p. 100 dans AcOH.	25°	10	AcOH	0	90	Résines
H ₂ SO ₄ à 10 p. 100 dans AcOH.	115°	2	AcOH	15	~ 30	
H ₂ SO ₄ à 10 p. 100 dans AcOH.	115°	4	AcOH	40		
H ₂ SO ₄ à 10 p. 100 dans AcOH.	115°	10	AcOH	10		
HKSO ₄ .	160°	5	Sans	15	~ 20 ^a	
H ₂ C ₂ O ₄ .	160°	30	Sans	~ 5 ^a	35	
HCO ₂ H à 90 p. 100.	135°	10	H ₂ O	0	87	
p-HSO ₃ ΦCH ₃ .	110°	5	Sans	45 ^a		Huile
BF ₃ .	25°	5	Ether	0	70	
SOCl ₂ .	25°	60	Pyridine			

a) : Estimé d'après le spectre UV.

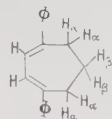
obtient 92 mg (51 p. 100) de cristaux peu colorés $F = 80^\circ$. Une recristallisation dans le méthanol livre 70 mg (40 p. 100) de paillettes brillantes de diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI) $F_i = 97^\circ-98^\circ$. Peu soluble à froid, soluble à chaud dans les alcools; moyennement soluble dans l'éther; soluble dans les autres solvants organiques.

Anal. : $C_{19}H_{18}$: $M = 246,33$; M (cryoscopie benzène) $- 266 \pm 27$. — Calc. p. 100 : C, 92,63; H, 7,37. — Tr. : C, 92,45; H, 7,5.

Spectre UV : $\lambda_{\max}^{\text{hexane}} = 316 \text{ m}\mu$ (4,47).
 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 318 \text{ m}\mu$ (4,38).

Spectre IR (CCl_4) : 3 000, 1 580, 1 480, 1 435, 858 et 695 cm^{-1} .

Spectre RMN (CDCl_3) : référence interne tétraméthylsilane :



	10 H _{Ar}	2 H _{éthyléniques}	4 H _α	2 H _β
τ p. p. m. :	3,17	3,85	7,25	7,81
	(multiplet)	(singlet)	(triplet)	(quintuplet)

b) *Action de l'acide p-toluènesulfonique.* — On chauffe 10 minutes à l'étuve à 110° , en tube scellé sous vide, 5 mg de diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (VIII) et 20 mg d'acide p-toluènesulfonique. Après extraction à l'éther, lavage alcalin puis à l'eau et concentration, on obtient 4,5 mg de cristaux incolores. Le pourcentage de diène (XI) est obtenu directement par spectrophotométrie dans l'hexane à $316 \text{ m}\mu$, soit 45 p. 100.

3° *Déshydratation du diphenyl-1,4 époxy-1,4 cycloheptane (x).* — L'époxyde (x) (50 mg), traité dans les mêmes conditions que le dialcool (VIII) (cf. 3. 1° c), donne un mélange contenant au maximum 30 p. 100 de diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (XI) (dosé par spectrophotométrie en UV).

CHAPITRE III

RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES DU DIPHÉNYL-1,4 CYCLOHEPTADIÈNE-1,3

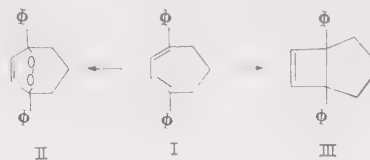
Une molécule organique qui se trouve dans un état excité après absorption d'un quantum lumineux peut soit retomber à l'état fondamental sans modification de structure, soit subir une transformation chimique. Les types de réaction possibles de l'espèce excitée sont multiples et ils dépendent de la nature de la molécule irradiée, ainsi que du milieu dans lequel elle se trouve (milieu étant pris ici dans son sens le plus général). Il est clair que l'un des buts à atteindre, possédant un composé de structure donnée, est de prévoir quelle transformation subira ce composé dans des conditions expérimentales données. Mais du fait de la complexité de ces phénomènes, un grand nombre d'observations expérimentales sont encore nécessaires avant qu'il soit possible de dégager des lois générales.

Nous avons choisi d'étudier les réactions photochimiques du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 pour deux raisons principales :

- d'une part, le comportement photochimique du système cycloheptadiénique était encore mal connu,
- d'autre part la présence de restes phényle aux

extrémités de l'enchaînement diénique devait permettre d'éviter des réactions secondaires de dimérisation, ou de formation de peroxydes polymères.

En soumettant le diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 à l'action de la lumière, nous avons pu produire deux types de transformations bien distincts (*) :



photooxydation et photocyclisation cyclobuténique.

La réaction de photooxydation n'avait été observée dans la série cycloheptadiénique que sur le cycloheptadiène-1,3 non substitué (47), qui fixait l'oxygène en présence d'un sensibilisateur pour donner le photooxyde correspondant avec un rendement de 29 p. 100. Dans le cas du diène diphenylé (I), nous avons établi qu'un sensibilisateur est également nécessaire pour

(*) Remarque : une partie de ces résultats a fait l'objet d'une communication préliminaire (46).

(46) J. RIGAUDY et P. COURTOT, *Tetrahedron Letters*, 1961, n° 3, 95.

(47) A. G. COPE, T. A. LISS et G. W. WOOD, *J. amer. Chem. Soc.* 1957, **79**, 6287

qu'il y ait fixation de l'oxygène en présence de lumière ; le photooxyde correspondant (II) se forme alors avec un excellent rendement (82 p. 100).

L'irradiation du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 en l'absence de photosensibilisateur nous a permis de décrire un nouveau type de transformation dans cette série : la photocyclisation cyclobuténique. On obtient ainsi un photoisomère auquel nous avons attribué la structure (III). A peu près simultanément, deux groupes de chercheurs ⁽⁴⁸⁾ ⁽⁴⁹⁾ publiaient une transformation analogue donnée par le cycloheptadiène-1,3 non substitué.

Il faut souligner la netteté avec laquelle, même en présence d'oxygène, le diène diphenylé donne l'une ou l'autre des deux réactions photochimiques : photocyclisation ou photooxydation. Cette caractéristique du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 en fait un composé tout à fait remarquable quant à ses propriétés photochimiques.

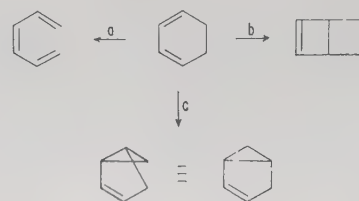
Nous envisagerons dans une première partie la réaction de photocyclisation, dans une deuxième partie la réaction de photooxydation.

1. Photocyclisation du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3

1° Rappel bibliographique. — De nombreux exemples sont maintenant connus d'isomérisations de diènes cycliques conjugués induites par la lumière (*). Ces divers types de photoisomérisations peuvent être classés de la façon suivante :

- a) photolyse ^(51,55) ;
- b) photocyclisation cyclobuténique ^(56,59) ;
- c) réarrangement croisé des liaisons ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾.

Le schéma ci-dessous, portant sur la série cyclohexadiénique, illustre ces trois classes principales de photoisomérisations.



Dans la série du cycloheptane, les règles énoncées par Barton ⁽⁶²⁾ excluent la possibilité de la réaction de photolyse (a), qui ne pourrait avoir lieu qu'avec un cycle à nombre pair d'atomes de carbone. Au moment où nous avons entrepris cette étude, la réaction de photocyclisation (b) avait été observée en série cycloheptatriénique, sur des dérivés des α - et γ -tropolones ^(63,65).

Nous avons constaté que le diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3, irradié en solution, se transforme en un composé nouveau, auquel nous attribuons la structure cyclobuténique (III).

2° Conditions de la réaction. — La réaction de photoisomérisation s'effectue de façon très simple : il suffit d'exposer au soleil le diène (I) en solution dans l'éther, pour qu'il se transforme en photoisomère (III). Le carbure de départ possède un maximum d'absorption intense dans l'ultra-violet à 316 m μ , alors que le photoproduit formé n'absorbe que faiblement au-delà de 220 m μ . On peut donc suivre aisément l'avancement de la réaction par spectrophotométrie à 316 m μ . Comme on pouvait le prévoir, la vitesse de la transformation est liée à la longueur d'onde utilisée pour l'irradiation. En solution $4 \cdot 10^{-3}$ M dans l'éther à 160-180°C, la durée de la réaction est du même ordre (environ 6 heures), que l'on utilise comme source le soleil ou une lampe à tungstène. Par contre, avec un arc à mercure haute pression (Philora SP 500), dont on utilise l'émission à partir de 350 m μ , et en gardant par ailleurs

⁽⁴⁸⁾ O. L. CHAPMAN et D. J. PASTO, *Chem. and Ind.*, **1961**, 53; *J. amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1220.

⁽⁴⁹⁾ W. G. DAUBEN et R. L. GARGILL, *Tetrahedron*, 1961, **12**, 186.

(*) Voir ⁽⁵⁰⁾ pour une revue détaillée.

⁽⁵⁰⁾ P. de MAYO et S. T. REID, *Quart. Rev.*, 1961, **15**, 393.

P. de MAYO, « Ultra-violet photochemistry of simple unsaturated systems » dans *Advances in Organic Chemistry*, vol. II, p. 367, Interscience Ed. New York, 1960.

⁽⁵¹⁾ L. VELLUZ, G. AMIARD et B. GOFFINET, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 1341; **1957**, 882.

⁽⁵²⁾ E. HAVINGA, R. J. de KOCK et M. P. RAPPOLDT, *Tetrahedron*, 1960, **11**, 276.

⁽⁵³⁾ R. J. de KOCK, N. G. MINNAARD et E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1960, **79**, 922.

⁽⁵⁴⁾ L. VELLUZ, B. GOFFINET et G. AMIARD, *Tetrahedron*, 1958, **4**, 241.

⁽⁵⁵⁾ G. J. FONKEN, *Tetrahedron Letters*, 1962, n° 13, 549.

⁽⁵⁶⁾ W. H. SCHULLER, R. N. MOORE, J. E. HAWKINS et R. V. LAWRENCE, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 1180.

⁽⁵⁷⁾ W. G. DAUBEN et G. J. FONKEN, *J. amer. Chem. Soc.*, 1959,

⁽⁵⁸⁾ H. PRINZBACH et J. H. HARTENSTEIN, *Angew. Chemie*, 1962, **74**, 651.

⁽⁵⁹⁾ G. BUCHI et E. M. BURGESS, *J. amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4333.

⁽⁶⁰⁾ D. H. R. BARTON et A. S. KENDE, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 688.

D. H. R. BARTON, R. BERNASCONI et J. KLEIN, *Ibid.*, **1960**, 511.

⁽⁶¹⁾ G. R. EVANEGA, W. BERGMANN et J. ENGLISH, JR., *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 13.

⁽⁶²⁾ D. H. R. BARTON, *Helv. Chim. Acta*, 1959, **42**, 2604.

⁽⁶³⁾ E. J. FORBES, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3864.

P. D. GARDNER, R. L. BRANDON et G. R. HAYNES, *J. amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6334.

O. L. CHAPMAN et H. G. SMITH, *Ibid.*, 1961, **83**, 3914.

⁽⁶⁴⁾ O. L. CHAPMAN et D. J. PASTO, *Ibid.*, 1958, **80**, 6685; *Ibid.*, 1960, **82**, 3642.

⁽⁶⁵⁾ W. G. DAUBEN, K. KOCH et W. E. THIessen, *Ibid.*, 1959, **81**, 6087.

W. G. DAUBEN, K. KOCH, O. L. CHAPMAN et S. L. SMITH, *Ibid.*, 1961, **83**, 1768.

les mêmes conditions expérimentales, la transformation est totale après 20 minutes d'irradiation.

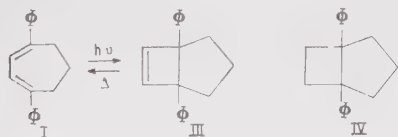
La réaction peut être effectuée aussi bien en la présence qu'en l'absence d'oxygène. La nature du solvant semble avoir peu d'influence puisque la durée de la réaction est du même ordre de grandeur dans l'éther et dans l'éthanol.

En suivant la diminution de la concentration du diène en fonction du temps par spectrophotométrie à 316 m μ , nous avons observé une forte dispersion des mesures. La raison en est probablement que la vitesse de réaction est très sensible aux variations de température. Mais il est difficile de maintenir celle-ci rigoureusement constante à cause de la chaleur dégagée par la source d'irradiation.

3° Structure du photoisomère. — Le composé nouveau formé par irradiation de la solution du diène est isolé avec un rendement de 81 p. 100. Un certain nombre d'arguments, que nous allons développer, nous permettent de lui attribuer la structure cyclobuténique (III).

Les résultats de l'analyse élémentaire et de la mesure de la masse moléculaire indiquent que le photoproduit est un isomère du carbure de départ. La dimérisation est par suite exclue.

Par chauffage sous vide (1 heure à 270°) le composé (III) redonne quantitativement le diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3. Une telle coupure par voie thermique paraît être une propriété générale des photoisomères cyclobuténiques ⁽⁴⁸⁾ ⁽⁴⁹⁾, et la température à laquelle elle a lieu peut fournir un ordre de grandeur de la stabilité du composé bicyclique. Ainsi le photoisomère du cycloheptadiène-1,3 non substitué paraît plus stable, puisqu'il n'est isomérisé qu'à 400°-500° ⁴⁸ ⁴⁹.



Le photoisomère (III) possède une seule double liaison car il ne fixe qu'une molécule d'hydrogène. On aboutit ainsi à un composé saturé $F = 72^{\circ}5-73^{\circ}$. Ce dernier, auquel nous attribuons la structure diphenyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptane (IV), peut être chauffé sans décomposition à 260°.

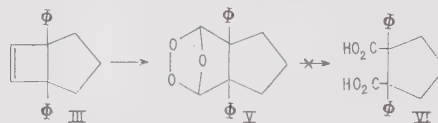
Le spectre ultra-violet du photoisomère, qui ne présente pas de maximum intense au-delà de 220 m μ ,

indique l'absence de conjugaison de la double liaison. La position symétrique de cette dernière est confirmée par l'examen des spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

En solution dans le sulfure de carbone, on observe, outre les deux bandes caractéristiques du noyau benzénique monosubstitué à 695 et 760 cm⁻¹, une bande intense à 748 cm⁻¹. Cette vibration correspond à la vibration gauche des hydrogènes vinyliques de la double liaison disubstituée-*cis* ⁽⁶⁶⁾. Le dihydrophotoproduit (IV) ne présente pas cette bande.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (CCl₄, Référence interne tétraméthylsilane $\tau = 10$ p. p. m.) est bien caractéristique de la structure symétrique (III) : il présente trois pics correspondant respectivement aux dix protons aromatiques ($\tau = 3,17$ -singlet), aux deux protons cyclobuténiques ($\tau = 3,77$ -singlet) et aux six protons cyclopentaniques ($\tau = 8,05$ -singlet).

Un dernier argument en faveur de la structure cyclobuténique (III) est fourni par l'action de l'ozone, qui conduit à un ozonide (V) bien cristallisé ($F_i = 125^{\circ}-126^{\circ}$) et relativement stable. L'analyse élémentaire correspond bien à la fixation d'une mole d'ozone par mole ; le spectre infra-rouge ne présente ni bande hydroxyle ni bande carbonyle. Il n'a pas été possible d'obtenir de clivage net de cet ozonide (V) et en particulier d'isoler par coupure oxydante le diacide cyclopentanique (VI). En effet le dérivé (V) n'est pas attaqué à température



ordinaire par un réactif tel que l'acide peracétique qui est couramment utilisé. Si l'oxydation est effectuée à chaud, on n'isole pas de composé défini, même après chromatographie du mélange. Il est probable que dans ces conditions, il y a décarboxylation partielle du diacide éventuellement formé (VI).

Bien qu'elle réagisse normalement avec l'ozone, la double liaison cyclobuténique du photoisomère (III) présente un comportement anormal vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs courants. Ainsi le permanganate de potassium est-il sans action à la température ordinaire. Les essais de dosage par des réactifs classiques de la double liaison ⁽⁶⁷⁾ ⁽⁶⁸⁾ donnent des résultats variant de 30 à 60 p. 100 selon la méthode utilisée : brome dans le tétrachlorure de carbone, brome-bromure de sodium dans le méthanol, chlorure d'iode, acides perbenzoïque et peracétique. Le tétraoxyde d'osmium

⁽⁶⁶⁾ R. N. JONES et C. SANDORFY, *Chemical Applications of Spectroscopy in Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, p. 378, Interscience Ed., New York, 1956.

⁽⁶⁷⁾ H. ROTH, in *Methoden der Organischen Chemie*, 2, p. 304, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1953.

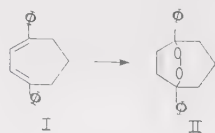
⁽⁶⁸⁾ A. POLGAR et J. L. JUNGNIKEL, *Organic Analysis*, 3, 222, Interscience Ed., New York, 1956.

ne permet pas d'isoler le glycol attendu. Par ailleurs la double liaison donne bien une coloration jaune avec le tétranitrométhane. Ce manque apparent de réactivité est probablement lié à la présence de deux groupements phényle sur le noyau cyclobutéinique. Mais il est difficile de préciser si l'influence de ces substituants est principalement de nature stérique ou électronique, car on ne connaît pas d'exemple de dérivés cyclobutéiniques analogues.

Conclusion. — Il est remarquable que la photoisomérisation du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 soit la seule transformation photochimique observée même en présence d'oxygène. On sait en effet que le diphényl-1,4 cyclopentadiène-1,3, de structure assez analogue, donnerait dans les mêmes conditions un photooxyde⁽⁶⁹⁾. Nous allons voir que le dérivé endoperoxydique correspondant peut être obtenu à partir du diène cycloheptanique (1) en utilisant un photosensibilisateur.

2. Photooxydation sensibilisée du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3

La présence de restes phényle aux extrémités du système diénique paraît favoriser la formation directe du photooxyde en série cyclopentadiénique [diphényl-1,4 cyclopentadiène-1,3⁽⁶⁹⁾, polyarylcyclopentadiènes⁽⁷⁰⁻⁷³⁾] et cyclohexadiénique (pentaphényl-1,2,3,4,5 cyclohexadiène-1,3⁽⁶¹⁾) et chez les acènes (anthracènes, naphtacènes⁽⁷⁰⁾). Il semble qu'il en soit autrement en série cycloheptadiénique puisque nous n'avons observé la photooxydation qu'en présence d'un photosensibilisateur (éosine).



1° Conditions de la réaction. — La transformation est effectuée en solution alcoolique 10^{-2} M saturée d'oxygène, en présence d'une trace d'éosine (environ 0,004 p. 100), en utilisant comme source une lampe à tungstène. L'avancement de la réaction peut être déterminé de la même façon que dans le cas de la photoisomérisation, c'est-à-dire en suivant la diminution du maximum d'absorption du diène à 316 mμ (le composé formé n'absorbe que faiblement à 250 mμ). La source d'irradiation étant la même (lampe à tungstène), la durée de la photooxydation est plus réduite

(1 heure) que celle de la photoisomérisation (6 heures).

Nous avons représenté (fig. 5) la variation de la concentration du diène en fonction du temps au cours de l'irradiation. C'est une courbe simple qui correspond à une variation exponentielle du type :

$$\log c = -kt + \log c_0.$$

La réaction est donc du premier ordre par rapport au diène. Une étude beaucoup plus détaillée, portant sur l'influence des différents facteurs, serait nécessaire pour que l'on soit en mesure de proposer un mécanisme de la réaction.

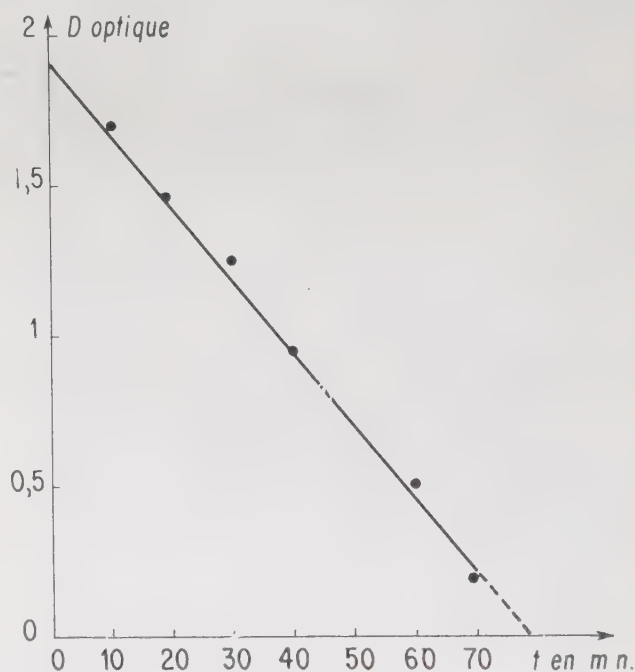


FIG. 5. — Photooxydation du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3, en présence d'éosine. Solution 10^{-2} M dans l'éthanol saturé d'oxygène. $t = 16^{\circ}\text{--}18^{\circ}\text{C}$. Source : Lampe au tungstène.

2° Structure du produit de photooxydation. — Il est admis⁽⁷⁰⁾ que l'addition de l'oxygène sur un diène conjugué cyclique donne comme produit primaire un peroxyde transannulaire (ou photooxyde), lorsque la réaction est effectivement provoquée par la lumière. La stabilité thermique du photooxyde primaire ainsi formé et les réarrangements auxquels il donne lieu varient selon la nature du composé envisagé. Toutefois les types de réarrangements possibles paraissent plus restreints si les deux extrémités du diène

⁽⁶⁹⁾ G. O. SCHENCK, *Naturwiss.*, 1954, **41**, 452.

G. O. SCHENCK, W. MÜLLER et H. PFENNIG, *Ibid.*, 1954, **41**, 374.

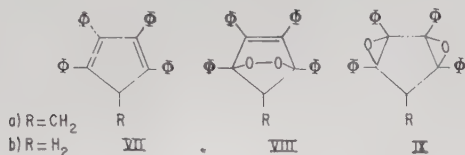
⁽⁷⁰⁾ Ch. DUFRAISSE, *Experientia*, suppl. II, Birkhäuser Verlag,

⁽⁷¹⁾ Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. J. BASSELIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 2209.

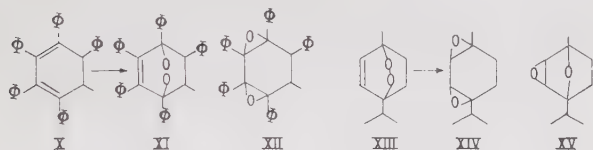
⁽⁷²⁾ Ch. DUFRAISSE, G. RIO et J. J. BASSELIER, *Ibid.*, 1958, **246**, 1640.

⁽⁷³⁾ J. J. BASSELIER, *Ibid.*, 1959, **248**, 700; communication privée.

initial ne portent pas d'hydrogène. Ainsi dans le cas du tétraphénylfulvène ⁽⁷¹⁾ (VII a) et du tétraphénylcyclopentadiène ⁽⁷²⁾ (VII b) les endoperoxydes (VIII) se transforment par chauffage en iso-oxydes (IX).



En série cyclohexadiénique, les réarrangements thermiques des photooxydes disubstitués paraissent moins bien établis. Ainsi il subsiste des doutes quant à la structure exacte du produit formé ⁽⁶¹⁾ lors de la photooxydation du pentaphénylcyclohexadiène (X), les auteurs n'ayant pas tranché entre les structures endoperoxydique (XI) et iso-oxydique (XII). De même les deux formules (XIV) et (XV) sont encore discutées ^(74, 76) pour le composé fourni par isomérisation thermique de l'ascaridole (XIII).



En série cycloheptadiénique, seule la photooxydation du cycloheptadiène-1,3 avait été décrite ⁽⁴⁷⁾. Le composé ainsi formé était isolé avec un rendement de 29 p. 100 et les auteurs donnaient peu de précisions sur sa structure.

Il était donc nécessaire d'établir de façon rigoureuse la nature du produit obtenu par photooxydation du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 et d'étudier ses transformations possibles, puisque nous ne disposions pratiquement pas de renseignements dans cette série.

La nature endoperoxydique du composé isolé après photooxydation du diène a été mise en évidence par trois méthodes :

- Réduction par hydrogénation catalytique conduisant exclusivement au *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 précédemment décrit (chapitre II).

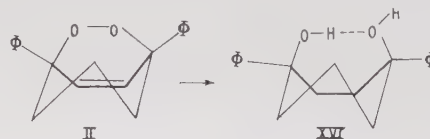
— Détermination de la courbe intensité-potentiel à l'électrode à goutte de mercure. Réduction partielle

par le mercure en *cis*-diphényl-1,4 cycloheptène-2 diol-1,4.

— Isomérisation thermique en bis-époxyde dont la configuration *cis* a été établie.

A) Hydrogénation catalytique en dialcool saturé (xvi)

Dans une structure bicyclique telle que celle du photooxyde (II), le pont endoperoxydique ne peut être que *cis*. On sait par ailleurs que l'hydrogénation catalytique d'un composé de ce type ne doit pas modifier la stéréochimie des liaisons C — O, puisque l'ouverture a lieu entre les deux atomes d'oxygène. Le diol obtenu par cette méthode de réduction ne peut par suite être que *cis*. Une telle propriété avait été utilisée par Cope et coll. ⁽⁴⁷⁾ pour s'assurer de la configuration du *cis*-cycloheptanediol-1,4 (*).



L'hydrogénation catalytique du photooxyde (II) fournit le même dialcool (xvi) que celui que nous avons isolé lors de la phénylation de la cycloheptanedione-1,4 (cf. chapitre II). Ce mode d'obtention, ainsi que la mise en évidence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, permettent de conclure à la configuration *cis* du diphenyl-1,4 cycloheptanediol-1,4.

Le photooxyde (II) fixe deux équivalents molaires d'hydrogène en présence de palladium ou de nickel de Raney. On a, dans certaines opérations, remarqué un ralentissement de la vitesse d'hydrogénation après la fixation de la première molécule d'hydrogène. Le dialcool saturé est isolé avec un rendement de 66 p. 100 après chromatographie.

B) Réduction partielle en dialcool insaturé (xviii)

Le photooxyde (II) possède un caractère oxydant assez marqué, qui ne peut provenir que de la présence d'un enchaînement peroxydique O — O. Il libère l'iode d'une solution d'iodure de potassium, réaction que donnent généralement les photooxydes ⁽⁷⁰⁾. Nous avons

⁽⁷¹⁾ H. THOMS et W. DOUBE, *Arch. Pharm. Dtsch.*, 1930, **268**, 128.

⁽⁷²⁾ G. JACOB et G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 734.

⁽⁷⁶⁾ M. MATIC et D. A. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1953, 349.

(*) Remarque : l'isolement d'une faible proportion (environ 17 p. 100) de dialcool *trans* amenait les auteurs à envisager la présence de peroxy-

des polymères dans l'échantillon de photooxyde soumis à l'hydrogénation catalytique.

⁽⁷⁷⁾ W. R. LEWIS, F. W. QUACKENBUSH et T. de VRIES, *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 762.

eu recours à la polarographie afin de déterminer de façon plus précise les propriétés oxydo-réductrices du produit de photooxydation (II).

La méthode polarographique a été utilisée pour déterminer la teneur en peroxydes de mélanges complexes (77). Elle a été également appliquée à des problèmes de détermination de structure (78) (79). Dans le cas présent, elle devait permettre de caractériser aisément la structure endoperoxydique (II).

a) **Courbes intensité-potentiel à l'électrode à goutte de mercure.** — Nous avons constaté que le composé (II) donne une vague de réduction polarographique en tampon acétique 0,1 M dans l'éthanol. Nous avons tracé à titre de comparaison, dans les mêmes conditions, la courbe intensité-potentiel de l'endoperoxyde cyclopentanique correspondant (XVII). On voit (fig. 6) que les deux courbes sont tout à fait voisines.

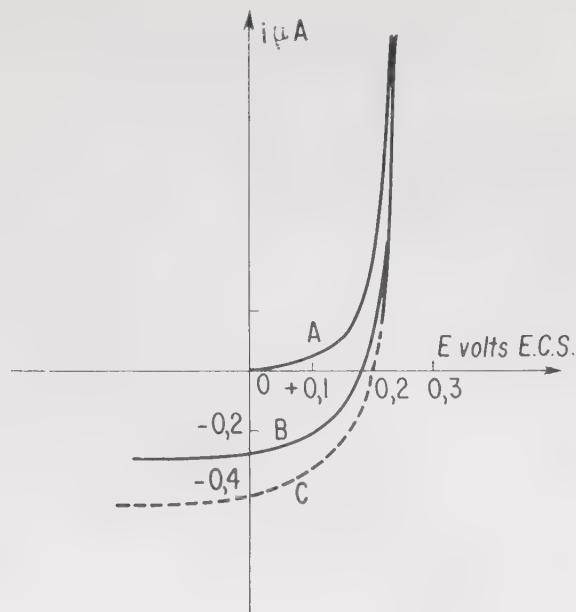
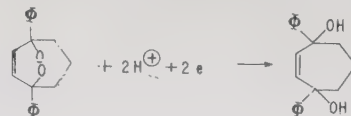


FIG. 6. — Courbes intensité-potentiel à l'électrode à goutte de mercure des photooxydes. Tampon acétique 0,1 M dans EtOH.

- A. — Courbe témoin.
B. — Photooxyde (II).
C. — Photooxyde (XVII).

On pouvait prévoir que la vague cathodique observée ne correspondrait qu'à la réduction partielle du photooxyde, celle du pont peroxydique, avec mise en jeu de deux électrons par molécule. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en traçant, dans les mêmes

conditions, la courbe intensité-potential de la *para*-benzoquinone, dont on sait que la réduction met en jeu deux électrons. Le rapport i_d/c (i_d courant de diffusion; c concentration molaire) est proportionnel au nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique. Les valeurs de ces rapports sont du même ordre de grandeur pour la *p*-benzoquinone et les deux photooxydes (II) et (XVII). On peut donc écrire l'équation correspondant à la vague de réduction observée :



b) **Réduction partielle par le mercure. Diphenyl-1,4 cycloheptène-2diol-1,4.** — En outre, le tracé complet de la courbe intensité-potential du photooxyde (II) à l'électrode à goutte de mercure nous a permis de trouver une méthode simple de réduction chimique partielle de ce composé. L'observation des courbes de la figure 6 permet en effet de penser que le photooxyde est réductible directement par le mercure. La partie positive des courbes B et C correspond à l'oxydation du mercure en présence des photooxydes (II) et (XVII). Elles sont situées à un potentiel plus positif que la courbe A, tracée dans le même solvant en l'absence de photooxyde, et qui correspond à l'oxydation du mercure seul. On pouvait donc en déduire que la réduction directe du photooxyde (II) devait s'effectuer avec une vitesse notable. Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en observant, sur la solution polarographique contenant du mercure, que la concentration en photooxyde diminuait en fonction du temps.

Le diphenyl-1,4 cycloheptène-2 diol-1,4 (XVIII) a pu ainsi être obtenu avec un bon rendement (86 p. 100), par agitation du photooxyde (II) en présence de mercure.

Remarque : Des essais de réduction partielle par hydrogénation catalytique ou par l'aluminohydruure de lithium n'avaient pas donné de résultat satisfaisant. Mis à part le cas où la double liaison cyclique est disubstituée, et par suite peu réactive, la réduction partielle est souvent difficile. La méthode utilisant le mercure présente donc un intérêt certain et pourrait probablement être appliquée à des photooxydes analogues à (II).

Le dialcool insaturé doit posséder une configuration *cis* puisqu'il provient du photooxyde (II) dans lequel le pont peroxydique ne peut être que *cis*. Mais cette hypothèse n'est valable que si la méthode de réduction

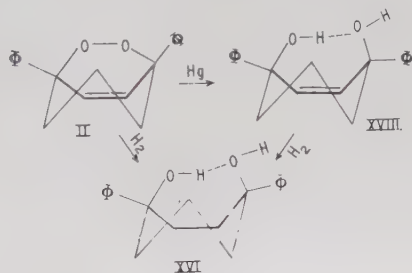
78) H. W. NERNBERG, *Angew. Chemie*, 1960, **72**, 433.

79) M. von STACKELBERG, *Polarographie organischen Stoffe* in

Methoden der organischen Chemie, **3**, n° 2, 299, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.

par le mercure est stéréospécifique. Nous sommes en possession de deux arguments qui nous permettent d'affirmer que c'est bien le cas :

1° Un premier argument est fourni par l'hydrogénation catalytique du glycol insaturé (xviii) en *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (xvi).



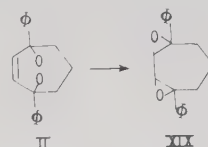
2° Dans le dialcool insaturé, de même que dans le composé saturé, les deux fonctions hydroxyle sont associées par une liaison hydrogène intramoléculaire. Le spectre infra-rouge, pris en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, indique la présence de deux bandes de vibration de valence OH : une première bande à $3\,579 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ correspond à une fonction hydroxyle tertiaire (*), une deuxième bande à $3\,465 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ provient d'une fonction hydroxyle associée à la première par liaison hydrogène intramoléculaire. Nous avons observé (chapitre II) dans le cas du dialcool saturé correspondant, le *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4, que les bandes OH libre et associée intramoléculaire se trouvaient respectivement à $3\,599$ et $3\,464\text{ cm}^{-1}$. Il est intéressant de souligner que la présence en 2,3 d'une double liaison a peu d'influence sur la conformation du dialcool-1,4 cycloheptanique. On sait en effet ⁽⁸¹⁾ que la différence $\Delta\nu$ entre la position de la bande OH libre et celle de la bande associée est fonction de la distance entre les atomes d'oxygène participant à la liaison intramoléculaire. Or les deux dialcools présentent des valeurs $\Delta\nu$ pratiquement identiques (135 cm^{-1}).

C) Isomérisation thermique en *bis*-époxyde (xix)

Nous avons fait allusion précédemment au réarrangement thermique des photooxydes de tétraphényl-1,2,3,4 cyclopentadiène-1,3 et de tétraphényl-2,3,4,5 fulvène ⁽⁷¹⁾ décrits par Dufraisse et coll. ⁽⁷²⁾. Ces auteurs

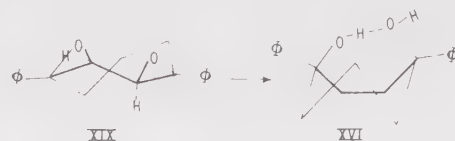
ont montré que les composés ainsi obtenus possédaient une structure *bis*- α -époxydique, dans laquelle les deux groupements époxyde se trouvent en position *cis*.

Nous avons établi que le réarrangement thermique du photooxyde de diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 conduit également à un isomère de type *bis*-époxydique (xix). La structure *cis* de ce dernier a été mise en évidence par une méthode de réduction stéréospécifique.



Nous obtenons par chauffage sous vide de l'endo-peroxyde (II) à 160° - 165° un composé F = 163° qui est isomère du produit initial. Il ne présente plus de caractère peroxydique. Son spectre infra-rouge indique l'absence de fonction hydroxyle ou carbonyle. Il conduit, par réduction au moyen de l'alumino-hydrure de lithium, au *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (xvi) obtenu précédemment (rendement 66 p. 100 après purification sur colonne d'alumine). Ces résultats nous conduisent à attribuer une structure *bis*-époxydique au composé (xix). De plus, ils ne sont compatibles qu'avec une configuration dans laquelle les deux groupements époxydiques se trouvent en position *cis*.

On sait en effet ⁽⁸²⁾ ⁽⁸³⁾ qu'un réactif tel que l'alumino-hydrure de lithium attaque le côté le moins encombré d'une fonction époxyde substituée dissymétriquement. Les liaisons C — O placées du côté du reste phényle ne sont donc pas touchées et gardent leur configuration initiale. Le dialcool obtenu étant *cis*, il faut donc en déduire que l'isooxyde possédait lui aussi la structure *cis*.



Nous avons vérifié que l'hydrogénation catalytique de l'isooxyde (xix) correspondait bien à la fixation de deux équivalents molaires d'hydrogène. Mais le mélange réactionnel ainsi obtenu n'a pas pu être résolu en composés distincts. Il est probable en effet que

* Remarque : il existe peut-être une faible liaison hydrogène entre

cette fonction hydroxyle et la double liaison voisine ⁽⁸⁰⁾, ce qui expliquerait l'abaissement de fréquence de 20 cm^{-1} observé par rapport au diol saturé (xvi).

⁽⁸⁰⁾ P. von R. SCHLEYER, D. S. TRIFAN et R. BACSKAI, *J. amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 6691.

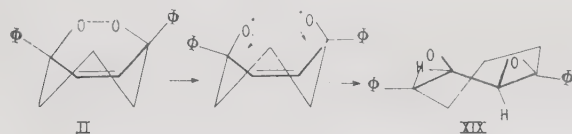
⁽⁸¹⁾ L. P. KUHN, *Ibid.* 1954, **76**, 4323.

⁽⁸²⁾ J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, p. 456, Masson et Cie Ed., Paris, 1957.

⁽⁸³⁾ N. G. GAYLORD, *Reduction with complex metal hydrides*, p. 646, Interscience Ed., New-York, 1956.

l'attaque de l'hydrogène sur un tel époxyde trisubstitué-1,1,2 n'est pas sélective ⁽⁷⁶⁾, et l'on doit être en présence d'un mélange d'alcools secondaires et tertiaires.

Etant donné la position et la configuration des groupements époxydiques dans l'isooxyde (xix) et son obtention par chauffage du photooxyde (ii), on peut se représenter le mécanisme de l'isomérisation thermique de la façon suivante : il y aurait dans un premier temps coupure homolytique de la liaison O — O, puis réarrangement électronique du diradical ainsi formé pour aboutir à (xix).



Conclusion. — La netteté avec laquelle le diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 donne soit la réaction de photooxydation, soit la réaction de photoisomérisation, mériterait une étude plus poussée du mécanisme de ces transformations. Il serait intéressant en particulier

de connaître la nature de l'intermédiaire excité dans les deux cas. Dans l'état actuel de nos connaissances sur ces phénomènes nous pouvons proposer l'interprétation suivante :

— *En l'absence de photosensibilisateur*, la seule réaction observée est la photocyclisation, qui passe probablement par l'intermédiaire d'un état excité singlet ⁽⁵²⁾. La vitesse de la réaction dépend de la source utilisée : elle est maximum au maximum d'absorption du diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (316 mμ).

— *En présence d'un photosensibilisateur* (ici l'éosine, qui absorbe dans le visible), l'irradiation par une source émettant principalement dans le visible donne uniquement le photooxyde. Ici le rôle principal est donc joué par le photosensibilisateur. Celui-ci se trouve porté à un niveau d'énergie supérieur, qui est probablement un état triplet ⁽⁸⁴⁾. La nature exacte du mécanisme qui permet alors la fixation d'oxygène sur le carbure est encore mal connue. Il faut se borner à constater que, dans les conditions dans lesquelles nous opérons, le transfert d'énergie du sensibilisateur au diène est bien plus rapide que la transformation du diène en photoisomère.

Partie expérimentale

1. Photocyclisation

1° Diphenyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptène-2 (III). — Le dispositif utilisé pour les irradiations est le suivant : un bac parallélépipédique en verre dans lequel circule un courant d'eau du robinet. La solution à irradier, contenue dans une fiole plate de 300 cm³ de capacité, est disposée dans le bac le plus près possible d'une paroi verticale. La lampe utilisée pour l'irradiation est placée à l'extérieur, le plus près possible de la paroi derrière laquelle se trouve la fiole (environ 3 cm).

On place dans la fiole plate une solution de 134 mg de diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (I) dans 130 cm³ d'éther anhydre (solution environ 4.10⁻³ M), que l'on irradie avec une lampe à tungstène de 1 000 W (Philips-Episcopes). Température de la solution : 16°-18°. L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'aliquotes de 0,1 cm³ dont on mesure l'absorption à 316 mμ (maximum du diène) après dilution à 10 cm³ par l'éthanol. On constate que la réaction est terminée après environ 6 heures. L'éther est évaporé sous pression réduite à 20° et laisse des cristaux peu colorés F = 50°-55° (131 mg ; 98 p. 100). Après trois lavages au méthanol, on obtient 109 mg (81 p. 100) de diphé-

nyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptène-2 (III) pur F = 70°-71°. Soluble dans les hydrocarbures, peu soluble dans les alcools ; donne une coloration jaune avec le tétranitrométhane.

Anal. : C₁₉H₁₈ : Calc. p. 100 : C, 92,63 ; H, 7,37. — Tr. : C, 92,4 ; H, 7,45.

Masse moléculaire (par cryoscopie dans le benzène) : Calc. : 246,33. — Tr. : 259 ± 26.

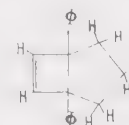
Spectre IR (CS₂) : maximum à 748 cm⁻¹ attribué à la vibration hors du plan — CH = CH — cyclobuténique.

Spectre UV (hexane) : λ_{max} = 200 mμ (log ε ~ 4).

Spectre RMN (CCl₄) : référence interne tétraméthylsilane :

τ p. p. m.

10 H aromatiques . . .	3,17 (singlet)
2 H vinyliques . . .	3,77 (singlet)
6 H cyclopentaniques . .	8,05 (singlet)



⁸⁴⁾ G. REID, *Quart. Rev.*, 1958, **12**, 205

Autres conditions d'obtention du photoisomère (III).

— Source : arc à mercure haute pression « SP 500 » (Philips). Mêmes conditions que ci-dessus. Durée 20 minutes. Produit légèrement plus résineux.

— Soleil brillant : durée environ 6 heures.

— Solvant : dans l'éthanol, même durée que dans l'éther.

— Influence de l'oxygène : le rendement en photoisomère et la durée de réaction sont identiques, que l'on opère en saturant la solution d'oxygène, en opérant à l'air libre, en dégazant la solution par barbotage d'azote ou sous vide.

2° Diphenyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptane (IV).

Dans un appareil à microhydrogénation, on place une solution de 118 mg de photoisomère (III) dans 35 cm³ d'éthanol absolu, en présence de 15 mg de catalyseur à 10 p. 100 de Pd(OH)₂. Il y a fixation en 15 minutes de 11,6 cm³ d'hydrogène (T. P. N.) soit 1.09 ± 0,1 mole d'hydrogène par mole. Après filtration et concentration sous pression réduite, on obtient des cristaux incolores en aiguilles $F = 70^\circ$ (120 mg ; 100 p. 100). Après recristallisation du méthanol, le dihydrophotoisomère fond à 72°5-73° (97 mg ; 82 p. 100).

Anal. : C₁₉H₂₀ : Calc. p. 100 : C, 91,88 ; H, 8,12. — *Tr.* : C, 91,9 ; H, 8,1.

Soluble dans les hydrocarbures, peu soluble dans les alcools. Pas de réaction colorée avec le tétranitrométhane. Après chauffage sous vide de 2 heures à 260° le dihydrophotoisomère est récupéré avec un rendement de 60 p. 100.

Spectre UV (hexane) : faible absorption à 262 mμ ($\epsilon = 580$) due aux noyaux aromatiques.

3° Pyrolyse du diphenyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptène-2 (III).

— On porte à l'étuve 1 heure à 270° 3,4 mg de photoisomère (III) en tube scellé sous un vide de 0,2 mm de mercure. Il y a solidification en cristaux fluorescents après refroidissement du tube. La totalité est dissoute dans 250 cm³ d'éthanol et l'absorption à 318 mμ correspond à une transformation à 100 p. 100 en diphenyl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (I).

A 90°, la transformation n'a pas eu lieu après 15 minutes. Après 8 heures de chauffage à 180°, la transformation s'est effectuée à environ 75 p. 100.

4° Ozonide du diphenyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptène-2 (V).

— On fait barboter un courant d'oxygène ozonisé (environ 0,1 mmole d'ozone/minute) dans une solution de 226 mg (0,93 mmole) de photoisomère (III) dans 3 cm³ d'acétate d'éthyle pur et sec, refroidi à 60°. Après 3 minutes, une partie de l'ozone n'est plus absorbée et libère l'iode d'une solution d'iodure de potassium contenue dans un barboteur disposé à la sortie du réacteur. Après 40 minutes, le dosage de l'iode

libéré indique qu'environ 2 mmoles d'ozone sont restées en présence du photoisomère (avec dissolution ou fixation sur la double liaison). On arrête le courant d'ozone, laisse revenir à température ambiante et ajoute 3 cm³ d'acide acétique pur. Il précipite de fins cristaux incolores après concentration au tiers du volume initial à 20°. Les cristaux sont séparés rapidement, séchés sur exsiccateur à potasse (75 mg ; 28 p. 100). Après 3 lavages à 20° au cyclohexane, l'ozonide (V) du diphenyl-1,4 bicyclo-[3.2.0] heptène-2 fond à 125°-126° (décomposition avec léger dégagement gazeux). Il se décompose après 2 jours à température ordinaire, plus lentement à 0°. L'analyse élémentaire a été effectuée immédiatement.

Anal. : C₁₉H₁₈O₃ : Calc. p. 100 : C, 77,53 ; H, 6,16 ; O, 16,31. — *Tr.* : C, 77,5 ; H, 6,1 ; O, 16,2.

L'ozonide libère instantanément l'iode d'une solution d'iodure de potassium.

Le spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) indique l'absence de bande hydroxyle ou carbonyle. Bandes à 1 075 (H), 1 035 (m), 995 (F), 935 (F), 920 (m), 895 (F), 855 (m) cm⁻¹.

Essais de coupure de l'ozonide (V). — Les essais ont été effectués soit directement sur la solution d'ozonisation, soit sur l'ozonide isolé. Les réactifs classiques d'oxydation (eau oxygénée et acides formique ou acétique, eau oxygénée en milieu alcalin) ou de réduction des ozonides (hydrogénation catalytique) n'ont pas donné de composé défini en quantité suffisante pour une caractérisation certaine.

5° Oxydation permanganique du photoisomère (III).

— Les essais d'oxydation par le permanganate de potassium dans divers solvants (solution aqueuse alcaline, acétone, pyridine), à froid ou au reflux du solvant, ont montré que la double liaison n'est pas attaquée par ce réactif et le photoisomère a été récupéré intact.

6° Essais d'addition à la double liaison de (III).

Dosage par le brome-bromure de sodium dans le méthanol (⁶⁷) : 50 à 60 p. 100 de la théorie (séjour de 24 heures à 20° ou chauffage de 1 heure à 40°). On récupère environ 50 p. 100 de produit de départ.

— Dosage par ICl (⁶⁸).

Après 1,5 heures à 20°, le photoisomère n'a fixé que 60 p. 100 de la quantité théorique.

— Dosage par l'acide perbenzoïque (⁶⁷).

Après repos de 4 jours à 20° il n'y a pratiquement pas eu de réaction. On récupère 90 p. 100 du produit de départ.

2. Photooxydation

1° Diphényl-1,4 dioxo-2,3 bicyclo-[3.2.2] nonène-5 (II). — Le dispositif utilisé pour l'irradiation est le même que ci-dessus (cf. I, 1). La source utilisée est une lampe au tungstène de 1 000 W avec réflecteur. On dissout 300 mg de diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (I) dans 120 cm³ d'éthanol absolu contenant environ 1 cm³ de chloroforme. On ajoute environ 5 mg d'éosine (sel de sodium) et sature la solution d'oxygène par barbotage. La disparition du diène (160-180°C) est suivie par prélèvement d'aliquotes et mesure de l'absorption à 316 mμ. La réaction est terminée après 75 minutes. La réaction est du premier ordre par rapport au diène (voir courbe p. 24). On amène à sec sous pression réduite et reprend les cristaux formés à l'éther anhydre (dans lequel l'éosine est très peu soluble). On lave à l'eau pour extraire l'éosine restant, sèche sur MgSO₄ et concentre la solution éthérée. On obtient ainsi 339 mg (100 p. 100) de cristaux légèrement colorés, $F = 86^{\circ}$ -88°, qui sont purifiés par lavage au méthanol à 20 p. 100 d'eau, puis au méthanol pur. On obtient ainsi 278 mg (82 p. 100) de diphényl-1,4 dioxo-2,3-bicyclo-[3.2.2] nonène-5 (II) $F_i = 96^{\circ}$ -96°5. On peut dans certains cas isoler une forme cristalline différente qui fond d'abord à 90° puis se resolidifie sur le bloc et fond à nouveau à 96°-97°. Au tube capillaire, on n'observe que la fusion nette à 96°-96°5.

Anal. : C₁₉H₁₈O₂ : Calc. p. 100 : C, 81,98 ; H, 6,52. — Tr. : C, 82,0 ; H, 6,6.

Soluble dans les solvants usuels sauf les alcools et l'éther de pétrole. Le photooxyde libère l'iode d'une solution acétique d'iodure de potassium.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : bandes à 1 055 (m), 978 (m), 942 (f), 908 (m), 845 (f) cm⁻¹.

Courbe intensité-potential de l'endoperoxyde (II) à l'électrode à goutte de mercure. — On prépare un tampon acétique 0,1 M par dissolution de 1,02 g d'acétate de lithium hydraté et 0,6 g d'acide acétique pur dans 100 cm³ d'éthanol à 95 p. 100. L'addition de 3,00 mg d'endoperoxyde (II) à 20 cm³ de tampon donne une solution 5,2.10⁻⁴ M, à laquelle on ajoute quelques gouttes de rouge de méthyle en solution alcoolique (suppresseur de maximum). La courbe intensité-potential à l'électrode à goutte de mercure tracée à l'aide d'un polarographe enregistreur Radiometer a les caractéristiques suivantes :

— hauteur du palier de diffusion correspondant à la réduction à 2 électrons de l'endoperoxyde (II) $i_0 = 2,9 \mu A$;

— potentiel mixte endoperoxyde/mercure (valeur du potentiel pour $i = 0$ par rapport à une électrode au calomel saturée) $E = + 0,21 V/E. C. S.$

La courbe obtenue avec une solution 7,9.10⁻⁴ M

d'endoperoxyde (XVII) de diphényl-1,4 cyclopentadiène-1,3 dans les mêmes conditions a les caractéristiques suivantes : $i_d = 4,4 \mu A$; $E = + 0,22 V/E. C. S.$

Dans les deux cas, le rapport $\frac{id}{c}$ vaut 0,56 $\mu A/mmole$.

Dans les mêmes conditions, la *p*-benzoquinone donne une valeur de 0,78 $\mu A/mmole$.

2° Diphényl-1,4 cycloheptène-2 diol-1,4 (XVIII). — On dissout 38 mg (0,14 mmole) d'endoperoxyde (II) dans 50 cm³ de tampon acétique ci-dessus, que l'on ajoute à 20 cm³ de mercure bidistillé contenu dans un flacon rodé de 250 cm³. On agite pendant 14 heures à la secoueuse, et il se forme un précipité incolore (acétate mercurieux). La solution alcoolique est séparée, filtrée et diluée avec 50 cm³ d'eau. On l'extrait avec deux fois 50 cm³ de benzène, lave la couche benzénique à la soude 0,2 N puis à l'eau et sèche sur MgSO₄. Après concentration sous pression réduite à 20°, il se dépose de très fins cristaux à peine colorés (37 mg ; 98 p. 100) $F_i = 150^{\circ}$. Après deux lavages au cyclohexane à 10 p. 100 d'éther de pétrole le diphényl-1,4 cycloheptène-2 diol-1,4 (XVIII) fond à 157°-158° (33 mg ; 86 p. 100). Un échantillon analytiquement pur, après recristallisation du cyclohexane fond à 158°-158°5.

Anal. : C₁₉H₂₀O₂ : Calc. p. 100 : C, 81,39 ; H, 7,19. — Tr. : C, 81,2 ; H, 7,0.

Soluble dans les alcools et le benzène.

Spectre IR : en solution 10⁻³ M dans le tétrachlorure de carbone (cellule de 5 mm) :

bande OH libre à 3 579 ± 1 cm⁻¹ ;

bande OH associée intramoléculaire à 3 465 ± 5 cm⁻¹. En solution plus concentrée, il apparaît une bande due aux liaisons OH intermoléculaires à 3 330 ± 10 cm⁻¹.

Spectre UV : faible absorption benzénique à 260 mμ.

Hydrogénation catalytique. — Le diphényl-1,4 cycloheptène-2 diol-1,4 (XVIII) (16,1 mg ; 0,057 mmole) en solution dans 30 cm³ d'éthanol contenant un catalyseur à 10 p. 100 Pd(OH)₂ fixe 0,08 ± 0,01 mmole d'hydrogène (il y a probablement hydrogénolyse partielle de la fonction alcool tertiaire). La solution est filtrée, concentrée sous pression réduite et laisse une huile visqueuse (16 mg ; 100 p. 100) qui cristallise en présence de cyclohexane par amorçage avec un cristal de *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (XVI) $F = 110^{\circ}$ -111°. Après deux lavages au cyclohexane on obtient 8 mg (50 p. 100) de cristaux incolores $F = 105^{\circ}$ -106°, qui sont du diol saturé (en mélange $F = 110^{\circ}$; spectres IR identiques en suspension dans l'huile de vaseline).

3° Hydrogénation catalytique du photooxyde du diphényl-1,4 cycloheptadiène-1,3 (II). — Dans un appareil à semi-microhydrogénation, on hydrogène 23,05 mg (0,082 mmole) d'endoperoxyde (II) en solu-

tion dans 30 cm³ d'éthanol absolu en présence de 6 mg de noir de palladium à 10 p. 100 Pd(OH)₂. L'absorption d'hydrogène, rapide pendant les dix premières minutes, est ensuite ralentie et correspond après 1 heure à 3,73 cm³ T. P. N. soit $0,16 \pm 0,01$ mmole. Après concentration de la solution alcoolique et lavage du résidu au cyclohexane, on isole des cristaux incolores qui sont du *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (xvi). Une autre hydrogénation, effectuée à partir de 104 mg d'endoperoxyde (ii) en présence de nickel de Raney W 2 correspond à la fixation de $2,4 \pm 0,2$ moles d'hydrogène par mole. La séparation par chromatographie sur colonne d'alumine du résidu obtenu après concentration, a donné les résultats suivants :

— fractions 1 à 4 (benzène) : 19 mg (18 p. 100) d'un composé à bas point de fusion qui n'a pas été identifié,

— fractions 24 à 36 (éther) : 15 mg (14 p. 100) de résine incristallisable ;

— fractions 27 à 34 (éther) : 69 mg (66 p. 100) de *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (xvi) $F_i = 108^{\circ}$ - 109° (point de fusion en mélange et spectre IR identiques).

4° Bis-époxy-1,2 ; 3,4 diphényl-1,4 cycloheptane (xix). — Le diphényl-1,4 dioxa-2,3 bicyclo-[3,2,2] nonène-5 (ii) (85 mg), est chauffé une heure à l'étuve à 165° - 170° en tube scellé sous un vide de 0,2 mm de mercure. Les cristaux légèrement colorés obtenus après refroidissement sont lavés deux fois au méthanol. Le bis-époxy-1,2,3,4 diphényl-1,4 cycloheptane (xix) est pur après un lavage au méthanol à l'ébullition $F = 163^{\circ}$ (59 mg ; 70 p. 100).

Anal. : C₁₉H₁₈O₂ : Calc. p. 100 : C, 81,98 ; H, 6,52. — Tr. : C, 82,1 ; H, 6,4.

Assez soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : pas de bandes OH ni C = O.

5° Réduction du bis-époxy-1,2 ; 3,4 diphényl-1,4 cycloheptane (xix) par l'aluminohydrure de lithium. — On dissout 50 mg (0,18 mmole) d'isooxyde (xix) dans 26 cm³ de tétrahydrofurane conservé sur sodium, et ajoute lentement 210 mg (5,5 mmoles) d'aluminohydrure de lithium. Une fois le dégagement gazeux calmé, la solution est chauffée 10 minutes au reflux. Le mélange est ensuite versé prudemment sur une solution glacée de chlorure d'ammonium et on extrait trois fois à l'éther (150 cm³). La couche étherée lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et concentrée sous pression réduite à 20° donne un résidu huileux (50 mg ; 100 p. 100), qui est soumis à la chromatographie sur colonne d'alumine, après dissolution dans le cyclohexane :

— fractions 1 à 20 (cyclohexane au benzène) : rien ;

— fractions 21 à 25 (benzène à 2 p. 100 d'éther) : 8 mg (16 p. 100) de cristaux incolores $F = 90^{\circ}$ non identifiés ;

— fractions 26 à 37 (benzène 2 à 20 p. 100 d'éther) : rien ;

— fractions 38 à 42 (benzène à 50 p. 100 d'éther) : 9 mg (18 p. 100) de résine incristallisable ;

— fractions 43 à 60 (éther-éther à 1 p. 100 MeOH) : rien ;

— fractions 61 à 67 (éther à 2 p. 100 MeOH) : 33 mg (66 p. 100) de *cis*-diphényl-1,4 cycloheptanediol-1,4 (xvi) $F = 108^{\circ}$ - 109° (identifié par fusion en mélange avec un échantillon authentique).

6° Hydrogénation catalytique du bis-époxy-1,2 ; 3,4 diphényl-1,4 cycloheptane (xix). — L'isooxyde (xix) (45,8 mg ; 0,16 mmole), en solution dans 20 cm³ d'acétate d'éthyle, fixe 7,38 cm³ d'hydrogène T. P. N. (0,33 mmole) en 30 minutes, en présence de nickel de Raney W 2. Après concentration de la solution, on obtient un mélange d'alcools. Par lavage au cyclohexane-éther de pétrole, on isole très peu d'un composé $F = 120^{\circ}$, dont le spectre IR (en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone) présente une bande fine à $3\,590 \pm 1$ cm⁻¹. Ce composé n'a pas été identifié.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Rôle de l'état triplet dans les réactions photochimiques

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 janvier 1963.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

P. COURTOT

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1963, 1^{er} TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4062, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4596. — 3-1963.



Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13^e Série, **Tome 8**, 1963